

Kondensationen
von N-Aryl-formimidoäthylestern
mit C-H-aciden Verbindungen

von
Hugo Kluge
aus
Fürth/Bayern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0036

Kondensationen von N-Aryl-formimidoäthylestern mit C-H-aciden Verbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Hugo Kluge
aus
Fürth/Bayern

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. März 1970

Dekan:	Professor Dr. F. Tichy
Erstberichterstatter:	Professor Dr. G. Hesse
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. H. J. Bestmann

Meinen Eltern gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Fießelmann, danke ich herzlich für die Stellung des Themas und für die Anleitung zum selbständigen Arbeiten.

Leider starb Herr Professor Dr. Fießelmann am 18. 8. 1969.

Herrn Professor Dr. G. Hesse, welcher sich freundlicherweise für die Durchsicht und Begutachtung der Arbeit zur Verfügung stellte, bin ich für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Arbeit werden Kondensationen von N-Aryl-formimidoäthylestern mit C-H-aciden Verbindungen untersucht und mit denen von Carbonsäureestern verglichen. Der Einfluß verschieden stark elektronenanziehender aromatischer Reste am Imido-Stickstoff auf die Kondensierbarkeit erweist sich als untergeordnet.

Auch die Reaktivität der Kondensationsprodukte wird durch Variation des N-Arylrestes nicht nennenswert beeinflusst. Spektroskopische und chemische Untersuchungen zeigen, daß sich diese Verbindungen in Struktur und Stabilität erheblich unterscheiden von den Kondensationsprodukten der Carbonsäureester.

Der präparative Rahmen der Imidoesterkondensation weicht ebenfalls von dem der Carbonsäureesterkondensation ab, obwohl für beide Reaktionstypen der gleiche Mechanismus anzunehmen ist.

Die Unterschiede zwischen beiden Arten von Estern und Kondensationsprodukten erklären sich aus der verschiedenen Elektronegativität von Sauerstoff und Stickstoff.

Theoretischer Teil

=====

1. Einleitung

1.1. Carbonsäureesterkondensationen

Die Esterkondensation wurde 1863 von A. GEUTHER entdeckt und entwickelte sich durch grundlegende Arbeiten von L. CLAISEN zu einer Standardmethode der präparativen organischen Chemie. Ihre Vielseitigkeit beruht darauf, daß Methylen- und Esterkomponente in weiten Grenzen variiert werden können. Bei der Claisenkondensation werden metallisches Natrium oder Kalium oder deren Alkoholate als Kondensationsmittel verwendet. Im Gegensatz dazu steht die Allgemeine Esterkondensation; bei Gegenwart stärkerer Basen wie Natriumamid oder Natriumhydrid können nämlich auch solche Methylenkomponenten zur Reaktion gezwungen werden, deren Acidität für eine Claisenkondensation nicht ausreicht.

1.2. Imidoesterkondensationen

Imidoester, auch Iminoester, Iminoäther oder Imidate genannt, sind Verbindungen, in denen der Carbonyl-Sauerstoff der Estergruppe durch einen Imidorest $=N-H$, $=N-R$ oder $=N-Ar$ ersetzt ist. Sie wurden 1878 von A. PINNER entdeckt ⁽¹⁾ und gewannen in neuerer Zeit Bedeutung für Synthesen von Heterocyclen und Farbstoffen. Eine Zusam-

menfassung der zahlreichen Arbeiten über Imidoester ist 1961 erschienen (2). N-Aryl-formimidoäthylester sind zugänglich aus Orthoameisensäuretriäthylester und primären aromatischen Aminen (3,4,5). Auch ein- und zweifach o-substituierte Arylamine lassen sich mit Orthoameisenester in Imidoester überführen, ebenso Urethan. N-Carbäthoxy- und N-Arylimidoester mit o,o'-Disubstitution sind jedoch nicht kondensierbar. Diamine wie p-Phenylendiamin geben mit Orthoameisenester auch nach der für Imidoester (8) modifizierten Methode (s. S. 170) nur hochmolekulare Amidine. Eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Imidoester gibt Tabelle 1 (vgl. Tab. 22, S. 170).

Tabelle 1

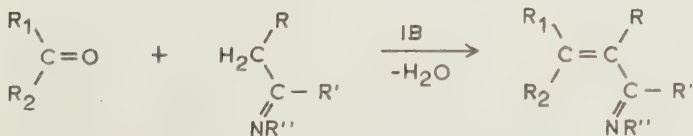
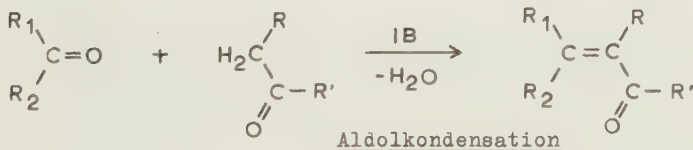
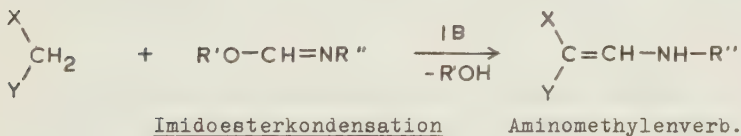
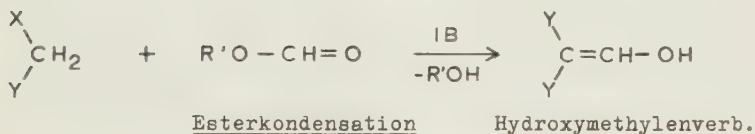
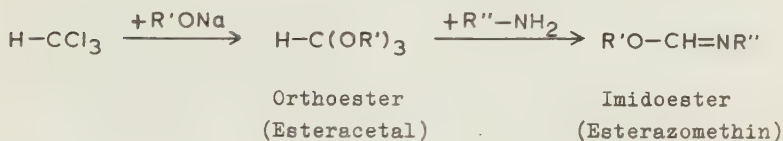
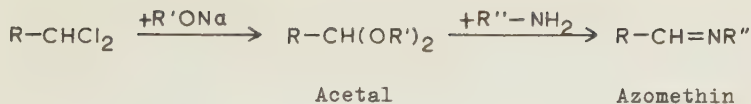
$$\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Nr.	Arylrest	Nr.	Arylrest
(1)	C_6H_5	(8)	$4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
(2)	$2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	(9)	1-Naphthyl
(3)	$4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	(10)	2-Pyridyl
(4)	$2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	(11)	2-Pyrimidyl
(5)	$4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	(12)	$2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$
(6)	$2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	(13)	$2,4-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$
(7)	$4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$		

Aldolähnliche Kondensationen von Imidoestern sind schon seit einiger Zeit bekannt (3,6,7). Bei Claisenkondensationen wurde ein Imidoester erstmals im Arbeitskreis von Prof. H. FIESSELMANN durch G. STOLPA eingesetzt (8). Es war jedoch fraglich, ob sich auch andere als der von STOLPA untersuchte N-Aryl-formimidoäthylester (1) so glatt umsetzen ließen, da über den Einfluß von Substituenten am Stickstoff keine Literatur existierte. Dagegen fanden sich Hinweise auf Unbeständigkeit von Imidoestern gegenüber Natrium und Natriumamid (9). In einigen Fällen mußte auch mit Arinreaktionen gerechnet werden.

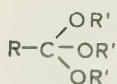
Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, daß sich alle untersuchten N-Aryl-imidoester unter den Bedingungen der Claisen'schen und Allgemeinen Esterkondensation genauso verhalten wie Carbonsäureester. Beide Esterarten addieren das Anion einer Methylenkomponente, welche durch eine Hilfsbase deprotoniert wird, an die polarisierte Carbonyl- bzw. Imidogruppe. Dem nucleophilen Angriff des Carbanions auf den Ester folgt die Abspaltung von Alkohol aus dem Addukt, das hierbei in ein mesomeriestabilisiertes Anion übergeht.

Die allgemeine Analogie von Carbonyl- und Imidogruppe bei chemischen Reaktionen ist aus der folgenden Gegenüberstellung zu erkennen:



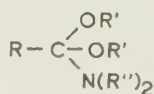
Azomethinkondensation (10)

Bei einer Variante der Esterkondensation werden Säureamide mit Methylenkomponenten umgesetzt ⁽¹¹⁾. Die imidoanalogue Reaktion hierzu ist die Amidinkondensation ⁽¹²⁾. Die Acetale und Aminale (a), (b), (c), (d) von Estern und Amiden sind ebenfalls mit aciden Methylenverbindungen kondensierbar. Wie bei Ester- und Aldolkondensation wird auch hier im Verlauf der Reaktion der elektronegativste Rest als Anion eliminiert.



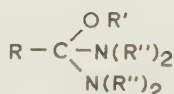
(a)

Orthoester



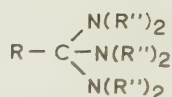
(b)

Amidacetal



(c)

Aminalester



(d)

Amidaminal

Aus (a) entstehen dadurch Alkoxymethylenverbindungen, während (b), (c) und (d) Aminomethylenverbindungen liefern ^(13,14).

Carbonyl- und Imidokomponenten sind einem nucleophilen Angriff des Methylenanions zugänglich infolge ihrer Polarisierbarkeit. Bei den Acetal- und Ainalderivaten dagegen bewirkt die gegenseitige Abstoßung der elektronegativen Liganden eine partielle Dissoziation, die durch Leitfähigkeitsmessung nachweisbar ist ⁽¹⁴⁾ und zu einem noch erheblich leichter nucleophil angreifbaren Kation führt. Da das abgespaltene Alkoholat- bzw. Amidion selbst die Methylenkomponente deprotoniert, ist eine Hilfsbase überflüssig.

Auch Imidoester benötigen bei der Kondensation mit hoch-aciden Methylenkomponenten keine Hilfsbase ⁽⁸⁾, doch hat das einen anderen Grund als bei Amidacetalen und Aminoal-estern. Imidoester sind nämlich weit bessere Protonenac-ceptoren als Carbonsäureester, sie bilden beständige Sal-ze ⁽¹⁾ und können Methylenkomponenten von ausreichender Acidität deprotonieren. Damit überschreitet die Imido-esterkondensation den Bereich der klassischen Esterkon-densationen beträchtlich. Man kann die mit Imidoestern kondensierbaren Methylenkomponenten nach ihrer Acidität einteilen in:

a) Methylenkomponente mit der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-$:

(Eine Carbonylgruppe oder ein äquivalenter Rest mit -I- und -M-Effekt wie $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$ neben der CH_2 -Gruppe):
Starke Hilfsbase (Alkalimetall, -alkoholat, -amid, -hydrid) erforderlich.

b) Methylenkomponente mit der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Ar}$:

Schwache Hilfsbase (z. B. Trialkylamin) reicht aus.

c) Methylenkomponente mit der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$:

Keine Hilfsbase erforderlich.

Als Basen im Fall (b) eignen sich besonders tertiäre ali-phatische Amine. Primäre und sekundäre dagegen wandeln Imidoester in Amidine um. Geeignet sind auch anorganische Basen wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, basisches Alu-miniumoxid; sie erschweren jedoch die Aufarbeitung. Neben der Überführung der Methylenkomponente in ihr Anion haben

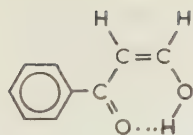
diese Basen noch die Aufgabe, die säurekatalysierte Chapman-Umlagerung ⁽²⁾ der Imidoester in die entsprechenden Amide zu verhindern.

In einigen Fällen gelingt die Kondensation auch in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, das den abgespaltenen Alkohol als Essigester aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt. Da aber gleichzeitig Essigsäure entsteht, die die Chapman-Umlagerung katalysiert, hat diese Variante nur begrenzte Bedeutung und wurde nicht näher untersucht. Als ungeeignete Katalysatoren erweisen sich dagegen alle Lewissäuren. Sie bilden zwar in heftiger und stark exothermer Reaktion mit den Imidoestern Komplexe, die jedoch mit Methylenkomponenten nicht reagieren und sich beim Erhitzen zersetzen.

1.3. Struktur der Imidoester-Kondensationsprodukte

1.3.1. Kondensationsprodukte von Methyl- und Methylenketonen mit N-Aryl-imidoestern

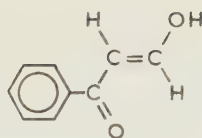
Die Kondensation eines Carbonsäureesters mit einer carboxylaktivierten Methylenkomponente führt zu einer Dicarboxylverbindung. Diese kann enolisieren, und zwar bilden sich, je nach der gegenseitigen Stellung (a) oder (b) der beiden Carbonylgruppen, die cis-Enole (c) und (e) oder die trans-Enole (d) und (f), wie am Beispiel des Formyl- bzw. Hydroxymethylen-acetophenons dargestellt ist:



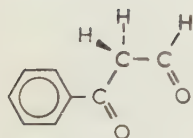
(c)



Enolketon



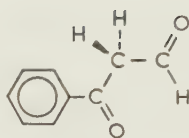
(d)



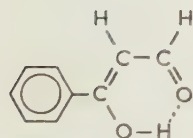
(a)



Dicarbonyl

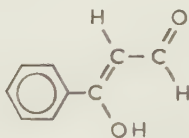


(b)



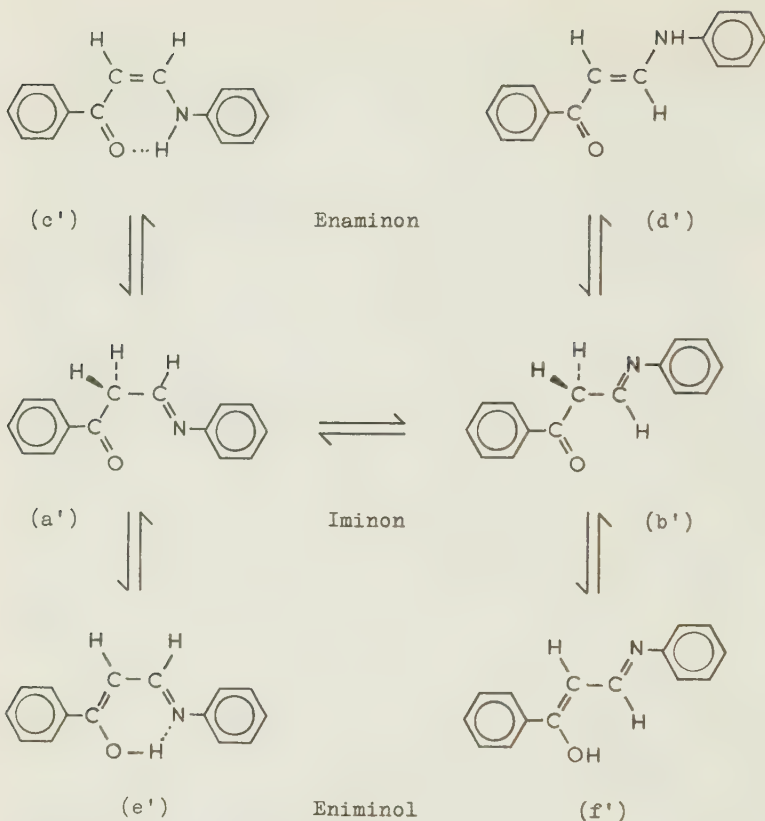
(e)

Enolaldehyd



(f)

Die entsprechenden Kondensationsprodukte der N-Aryl-imido-ester sind nach ihrer Entstehung formell Imin-Analoga von Dicarbonylverbindungen. Man könnte also bei ihnen die der Keto-Enol-Tautomerie entsprechende Ketimin-Enamin-Tautomerie erwarten, und zwar ebenfalls verbunden mit cis-trans-Isomerie, wie das folgende Schema zeigt:



Hiervon können die unkonjugierten Formen (a') und (b') durch IR-Spektroskopie als erste ausgeschlossen werden, da die Ketoncarbonylabsorption aller untersuchten Kondensationsprodukte fest (in KBr) und in Lösung unter 1650 cm⁻¹ liegt (außer bei (XVI), S. 67). Auch die große Beständigkeit gegen Hydrolyse und das Fehlen eines Methylen-

peaks im NMR-Spektrum sprechen gegen eine unkonjugierte Anilstruktur. Weiteren Aufschluß gibt der IR-Absorptionsbereich zwischen 2800 und 4000 cm^{-1} , der starke Wasserstoffbrücken anzeigt. Diese bleiben auch in 10^{-3} molarer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff erhalten, sind also intramolekular und entsprechen entweder (c') oder (e').

Unchelatisierte NH- bzw. OH-Gruppen sind im IR-Spektrum im allgemeinen weder in festen Proben noch in CCl_4 -Lösung zu erkennen, auch nicht NMR-spektroskopisch in 0,5molarer Lösung in Deuterochloroform. Sie zeigen sich jedoch im NMR-Spektrum in Deutero-Dimethylsulfoxid (etwa 0,1- bis 0,6molare Lösung). Das beweist ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Isomeren (18, 44, 55, 77, 79) (vgl. S. 69).

Das Proton der Wasserstoffbrücke zeigt sich im NMR-Spektrum mit Werten der chemischen Verschiebung δ über 8 ppm (TMS = 0) und erscheint stets als Dublett mit einer Kopplungskonstante von etwa 12 Hz. Die Aufspaltung wird durch das benachbarte Vinylproton hervorgerufen und tritt auch dann auf, wenn sich neben der Carbonyl- bzw. Enolgruppe kein α -ständiger Wasserstoff befindet. Sie kann daher nur einem Aminoproton zugeordnet werden, nicht einem Enolproton. Singuläre Signale über 8 ppm erscheinen in keinem Fall, womit innerhalb der Empfindlichkeit des Meßgeräts die Enolformen (e') und (f') ausgeschlossen sind.

Die Kondensationsprodukte von Imidoestern mit carbonyl-aktivierten Methylenkomponenten besitzen demnach eindeutig

die Enaminoketonstrukturen (c') und (d'). Der protonenlockernde Einfluß des aromatischen Restes am Stickstoff begünstigt jedoch sehr stark die Ausbildung von Wasserstoffbrücken im Sinne der cis-Form (c'), so daß trans-Isomere in Ausnahmefällen nachgewiesen, aber niemals in reiner Form isoliert werden können (vgl. S. 63). Methyl- und Methoxylgruppen am N-Arylrest verringern zwar dessen -I-Effekt und führen zu einer leichten Verschiebung der IR-Absorptionen, bewirken jedoch keine Stabilisierung der trans-Formen. Das läßt auf eine ausgeprägte Wechselwirkung des N-Arylrestes mit dem konjugierten Chelatsystem über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs schließen, die durch Substituenten am aromatischen Rest nur wenig beeinflusst wird (vgl. S. 55). Bei N-Alkyl-enaminoketonen dagegen sind cis- und trans-Isomere etwa gleich stabil und können in manchen Fällen voneinander getrennt werden (15, 16, 18, 77).

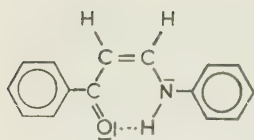
1.3.2. Dipolare Natur von Enaminoketonen und anderen strukturell verwandten Enaminoverbindungen

Auch in ihrer Reaktivität weichen die N-Alkyl- und die hier untersuchten N-Aryl-enaminoketone voneinander ab. Der N-Arylrest verringert die Elektronendichte am Stickstoff; er erschwert somit die Anlagerung eines Protons zum substituierten Ammoniumion und die Hydrolyse zur Dicarbonylverbindung. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit des arylsubstituierten Stickstoffs gegen elektrophile An-

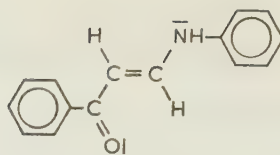
griffe äußert sich ferner im abweichenden Verhalten gegenüber Hydroxylamin: N-Alkyl-enaminoketone cyclisieren mit diesem Reagens zu Isoxazolen (19,29), bei N-Aryl-enaminoketonen können dagegen Keton-Oxime isoliert werden (s. S. 164).

Die Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff kann jedoch nur teilweise dem N-Arylrest zugeschrieben werden, denn sie tritt in abgeschwächter Form auch bei N-Alkyl-enaminoketonen auf. Da Enaminoketone chemisch und thermisch viel stabiler sind als einfache Enamine, geht die Positivierung des Stickstoffs auch nicht so sehr von der olefinischen Doppelbindung aus, sondern vielmehr von der Carbonylfunktion, und wird von der olefinischen Doppelbindung zum Stickstoff weitergeleitet. Dieses vinyloge Prinzip erkannte L. CLAISEN bereits 1897 (20).

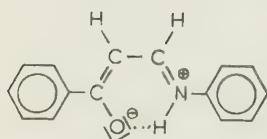
Die Differenz der Elektronegativitäten von Sauerstoff und Stickstoff hat bei den Enaminoketonen mesomere Strukturen mit dipolarem Charakter zur Folge. Daß sie am Grundzustand erheblich beteiligt sind, zeigt die extrem langwellige Lage der Carbonylabsorptionen im IR-Spektrum, entsprechend einer Verringerung der Bindungsordnung von $C=O$ zu $C-O^{\ominus}$. Eine exakte Strukturbeschreibung der Enaminoketone umfaßt also außer den bereits auf S. 10 dargestellten Formen (c') und (d') auch die S.14 abgebildeten dipolaren Grenzformen (g') und (h') (vgl. S. 95):



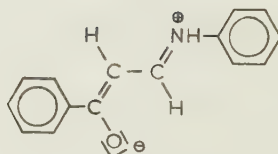
(c')



(d')



(g')



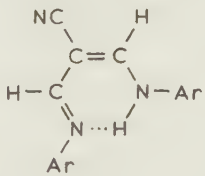
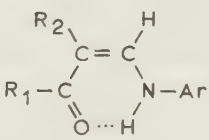
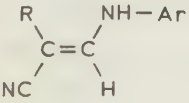
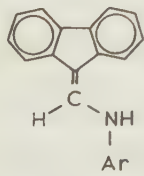
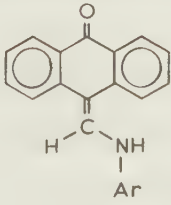
(h')

Erst die Beteiligung dieser dipolaren Resonanzstrukturen gibt eine befriedigende Erklärung für die Stabilität der Enaminoketone auch in der trans-Form und auch in verdünnter Lösung, also ohne die Möglichkeit der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken.

Um die Reichweite des an Enaminoketonen festgestellten Strukturprinzips zu prüfen, wurden auch Kondensationsprodukte von N-Aryl-imidoestern mit solchen Methylenkomponenten untersucht, die nicht durch Carbonylgruppen aktiviert werden. Es zeigte sich, daß alle diese Kondensationsprodukte Enamine, nicht Imine sind, wobei in keinem Fall eine Ketimin-Enamin-Tautomerie festgestellt werden konnte, und daß dipolare Grenzformen bei ihnen allen am Grundzustand beteiligt sind.

In der folgenden Tabelle sind die durch Kondensation von Imidoestern mit aciden Methylenverbindungen hergestellten Typen von Enaminen zusammengefaßt:

Tabelle 2

 Enaminoimine	 Enaminoketone R_1 = Alkyl, Aryl R_2 = H, Aryl Enamino-β-diketone R_1 = Alkyl, Aryl R_2 = CO-CH₃, CO-C₆H₅ Enamino-β-ketoester R_1 = Alkyl, Aryl R_2 = COOC₂H₅
 Enaminonitrile Enaminodinitrile R = C₆H₅, CN	 ω-Aminofulvene  ω-Aminochinomethane

Alle in Tabelle 2 aufgeführten Enaminoverbindungen enthalten jeweils drei Strukturelemente:

- a) eine Aminogruppe als Elektronendonator D;
- b) einen elektronenanziehenden und zugleich mesomeriefähigen Rest als Elektronenacceptor A (Carbonyl-, Imino-, Nitrilgruppe, chinoides oder fulvenoides System);
- c) eine olefinische Doppelbindung, die zu den beiden anderen Gruppen konjugiert ist; sie bildet die Elektronenbrücke zwischen ihnen.

Die Aminogruppe tritt mit ihrem einsamen Elektronenpaar über die olefinische Doppelbindung in Wechselwirkung mit dem Elektronenacceptor A. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte bei A und verringert sich bei D. Es entsteht ein vinyloges Ylen-Ylid-System, für das auch die Bezeichnung "push-pull-Verbindung" verwendet wird (21).

Dieser Strukturtyp gibt sich stets durch chemische und spektroskopische Anomalien zu erkennen (22b,47).

1.4. Nomenklatur der Enaminoverbindungen

Die Enaminoverbindungen der in Tabelle 2 aufgeführten Strukturtypen wurden bis in die letzten Jahre für ebenso tautomeriefähig gehalten wie Formyl- bzw. Hydroxymethylen- und andere β -Dicarbonylverbindungen. So wurden

immer wieder tautomere Formen publiziert, die sich später als cis-trans-Isomere erwiesen, oder als verunreinigte Präparate (18). Weitere Verwirrung wurde durch eine Reihe falscher Namen für diese Verbindungen hervorgerufen, sowie durch die willkürliche Wahl der Grundkörper bei der Benennung (vgl. z. B. die Synonyme: Hydroxymethylen-, Formylacetophenon, Benzoylacetaldehyd). In neuerer Zeit haben sich die Bezeichnungen "Enaminoverbindungen" und "Aminovinylverbindungen" durchgesetzt. Vor allem für das Studium der älteren Literatur ist jedoch die Kenntnis aller anzutreffenden Benennungen erforderlich. Sie werden deshalb in der folgenden Zusammenstellung mit einem Anwendungsbeispiel (S. 18) wiedergegeben:

- a) korrekt: Enaminoketone, Enaminonitrile usw.
Aminovinylketone, Aminovinylnitrile
Aminomethylenketone, Aminomethylennitrile
- b) schlecht: β -Amino- α,β -ungesättigte Ketone, Nitrile
- c) falsch: Oxo-enamine, Cyano-enamine
Iminomethylketone, Iminomethylnitrile
Ketoaldehydanile, Dialdehyd-dianile
Formimidoylketone, Formimidoylnitrile
Formylketon-anile, Formylnitril-anile.

In der vorliegenden Arbeit werden nebeneinander zwei Namensreihen verwendet:

- a) Halb-Trivialnamen wie "Anilinomethylen-desoxybenzoin". Sie setzen sich zusammen aus dem Trivialnamen der Methylenkomponente und der Bezeichnung für den ankondensierten Rest. Da sie anschaulich und übersichtlich sind, werden sie hier bevorzugt;
- b) systematische Namen nach den Regeln der IUPAC-Kommission von 1957 ⁽²³⁾. Aus diesen Regeln ergibt sich z. B., daß bei Enaminoketonen die Substituenten von der Carbonyl- zur Aminogruppe hin nummeriert werden. In der Literatur findet sich gelegentlich die umgekehrte Zählrichtung, wobei als Grundkörper nicht das Keton angenommen wird, sondern das Amin.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(C}_6\text{H}_5\text{)=CH-NH-C}_6\text{H}_5$ als Benennungsbeispiel:

- a) korrekt: Anilinomethylen-desoxybenzoin
1,2-Diphenyl-3-anilino-propen-(2)-on-(1)
- b) schlecht: 3-Anilino-2-phenyl-acrylophenon
1,2-Diphenyl-3-anilino-vinylketon
- c) falsch: 3-Oxo-2,3-diphenyl-enamin-(1)
Phenyliminomethyl-desoxybenzoin
N-Phenyl-formimidoyl-desoxybenzoin
Benzoyl-phenylacetaldehyd-anil.

1.5. Darstellungsmöglichkeiten für Enaminoverbindungen

Außer durch Imidoesterkondensation sind die in Tabelle 2 zusammengefaßten Arten von Enaminen auch auf verschiedenen anderen Wegen zugänglich (24,25), auf die hier nur in Stichworten hingewiesen werden kann (vgl. S. 5 u. 6). Zusammenfassende Artikel über frühere Arbeiten auf dem Gebiet der Enaminoketone sind 1946 (26) und 1966 (27) erschienen.

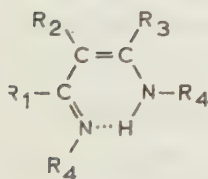
1. Kondensation von aciden Methylenkomponenten mit Ameisensäureester oder Orthoameisensäureester, Umsetzung der entstehenden Hydroxymethylen- bzw. Alkoxymethylenverbindung mit Ammoniak oder Aminen;
2. Umsetzung von β -Diketonen oder anderen β -Dicarboxylverbindungen mit Ammoniak oder Aminen;
3. Kondensation von aciden Methylenkomponenten mit Amidinen (12);
4. Addition von Ammoniak oder Aminen an Acetylenverbindungen (Acetylenketone (22,31), Acetylenester (28));
5. Umsetzung von Chlorvinylketonen mit Ammoniak oder Aminen (29,31);
6. Kondensation von Amidacetalen oder Aminalestern mit aciden Methylenkomponenten (13,14);
7. Aldolkondensation von Azomethinen (10);
8. Enaminoimine aus Mucohalogensäuren mit Aminen (25);
9. Enaminoimine aus Enaminoketonen oder Chlorvinylketonen mit Aminen (31).

2. Enaminoimine

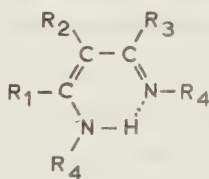
β -Dicarbonylverbindungen reagieren mit Aminen zu Enamino-carbonylverbindungen, aus denen bei weiterer Amineinwirkung unter energischeren Bedingungen Enaminoimine entstehen (30,31). Man kann die Enaminoimine daher als Stickstoffanaloga der β -Dicarbonylverbindungen auffassen, jedoch mit der Einschränkung, daß sie nicht als Bis-Azomethine vorliegen. Enaminoketone und Enaminimine sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese von Heterocyclen, besonders von Chinolinen (26,27,31).

In der älteren Literatur werden Enaminoimine der allgemeinen Formel $R-NH-CH=CR'-CH=N-R$ als Azomethine von substituierten "Malondialdehyden" bezeichnet. Die "Malondialdehyde" liegen jedoch ebenfalls weitgehend in der tautomeren Form als Hydroxymethylen-acetaldehyde vor und sind ziemlich starke einbasische Säuren (32). In abgeschwächtem Maß ist ihre Acidität auch in den Enaminoimininen erhalten; diese geben eine dunkelgrüne Eisen(III)chloridreaktion und bilden mit Kupfer(II)acetat schwarzgrüne, schwerlösliche Kupfer(II)chelate. IR-Spektren zeigen starke inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken an. Gegen die Bis-Azomethinstruktur spricht auch, daß aus Enaminoimininen hydrolytisch durch Kochen mit Säuren oder Laugen nur ein Stickstoff als Amin leicht abgespalten werden kann zu Enaminoaldehyden (8,25), der zweite dagegen ist ebenso fest gebunden wie bei Enaminoketonen.

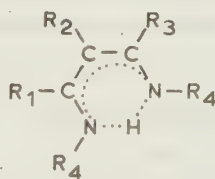
So ergibt sich für Enaminoimine das interessante Bauprinzip, daß ein Wasserstoff als Chelatbrückenproton zwischen einem Amino- und einem Imino-Stickstoff gebunden ist. In neuerer Zeit wurde von mehreren Arbeitskreisen untersucht, ob in solchen und ähnlichen Verbindungen der Bindungsausgleich zwischen den beiden Stickstoffatomen (bzw. Sauerstoffatomen bei β -Dicarbonylverbindungen) zu einem Tautomeriegleichgewicht (a,b) führt, oder ob sich ein "quasi-aromatisches" System (c) ausbildet:



(a)



(b)



(c)

Die Untersuchungsergebnisse und deren Interpretation sind widersprüchlich. Für eine "quasi-aromatische" Struktur (c) infolge Wechselwirkung der π -Elektronen über das Chelatproton treten R. E. BENSON ⁽³³⁾ und L. C. DORMAN ^(34, vgl. 35) ein; gegen den aromatischen Charakter sprechen sich E. DALTROZZO u. K. FELDMANN ⁽³⁶⁾ aus. Auch für Metallchelat von enolisierten β -Dicarbonylverbindungen wird der Strukturtyp (c) diskutiert, und auch hier widersprechen die Deutungen spektroskopischer Befunde einander ⁽³⁷⁾.

Enaminoimine sind als einwertige Basen leicht protonierbar und bilden beständige Salze ⁽⁸⁾. Damit erweisen sie sich als vinyloge Amidine ^(38, vgl. 25). Entsprechend stellen die Enaminoketone vinyloge Säureamide dar ^(20, 39):

$R-CO-NHR'$	$R-CO-CH=CH-NHR'$
Säureamide	Enaminoketone
$R-C(=NR')-NHR'$	$R-C(=NR')-CH=CH-NHR'$
Amidine	Enaminoimine

Die Aciditäts- und Basizitätsunterschiede zwischen Enaminoketonen und Enaminoimininen ergeben sich daraus, daß Sauerstoff, entsprechend seiner Stellung im Periodensystem, die größere Elektronenaffinität besitzt, Stickstoff dagegen die größere Protonenaffinität, auch wenn er arylsubstituiert ist. Enaminoketone sind daher leicht deprotonierbar und anionisch besonders stark mesomeriestabilisiert, jedoch wegen des auf die Aminogruppe wirkenden -I-Effektes der Carbonylfunktion nur sehr schwach basisch. Enaminoimine dagegen sind leicht protonierbar und kationisch besonders stark mesomeriestabilisiert, wozu auch der symmetrische Bau des Amidiniumions beiträgt.

Die Einschlebung einer weiteren Vinylgruppe zwischen Amino- und Iminorest ergibt die Dien-aminoimine, z. B. das von Th. ZINCKE ⁽⁴⁰⁾ hergestellte $C_6H_5-NH-CH=CH-CH=CH-CH=N-C_6H_5$, das sogenannte "Dianil des Glutacondialdehyds". Dieser "Dialde-

hyd" ist jedoch vollständig enolisiert ⁽⁴¹⁾ und liegt als einwertige Säure mit durchgehender Konjugation vor, weshalb er korrekt 5-Hydroxy-pentadien-(2,4)-al-(1) genannt wird. Dien-aminoimine zeigen die gleichen chemischen Eigenschaften wie Enaminoimine: Sie sind einwertige Basen und spalten bei der Hydrolyse nur den einen Stickstoff leicht ab zu Dien-aminoaldehyden ⁽⁴⁰⁾.

2.1. Umsetzung von Acetonitril mit Imidoestern; (I), (II)

Bei der Esterkondensation mit Acetonitril zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen Carbonsäureestern und Imidoestern (eine eingehende Besprechung erfolgt im Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation, s. S. 143):

- a) Carbonsäureester kondensieren mit einer aciden Methylgruppe nur einmal, obwohl das Kondensationsprodukt eine CH_2 -Gruppe aufweist und somit die CLAISEN'sche Bedingung für Kondensierbarkeit erfüllt. Mit Ameisensäureäthylester entsteht aus Acetonitril das Hydroxymethylen-acetonitril ⁽⁴²⁾.
- b) Imidoester setzen sich dagegen mit Acetonitril zweimal um ⁽⁸⁾, und zwar auch schon mit Alkali-alkoholaten als Kondensationsmittel, und auch dann, wenn die Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 vorgegeben werden. Der Reaktionsablauf läßt sich auch durch N-Arylreste mit verschieden starkem -I-Effekt auf die $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe der Imi-

doester nicht beeinflussen. In keinem Fall kann ein Monosubstitutionsprodukt gefaßt werden.

Auch dieser Unterschied zwischen Carbonsäureestern und Imidoestern erklärt sich teilweise aus der unterschiedlichen Elektronegativität von Sauerstoff und Stickstoff. Der Imino-Stickstoff im einfachen Kondensationsprodukt aktiviert zwar infolge seines geringeren -I-Effektes das Proton der Methylengruppe nicht so sehr wie ein Carbonylrest. In Anwesenheit der stark elektronenanziehenden Nitrilgruppe ist dieser Einfluß jedoch unerheblich. Andererseits setzt eine Iminogruppe wegen ihres kleineren -I-Effektes dem Eintreten eines weiteren Imidoesters keinen so großen Widerstand entgegen.

Hauptsächlich wird die zweifache Imidoesterkondensation aber erst durch den größeren -M-Effekt der N-Aryl-iminogruppe ermöglicht (s. S. 140 - 145). Durch Einbeziehung von Arylresten in das konjugierte System erhöht sich nämlich die Mesomeriestabilisierung des "zweiten Synions" (d. h. bei der zweifachen Kondensation) mehr als die des "ersten" (d. h. bei einfacher Kondensation). Bei Carbonsäureestern dagegen sind die Produkte einer zweifachen Kondensation, falls man deren Existenz im Reaktionsgleichgewicht überhaupt annehmen will, weit weniger mesomeriestabilisiert. Außerdem weisen sie drei stark elektronegative Reste auf, nämlich den bereits die Methylkomponente aktivierenden (hier die Nitrilgruppe) und die beiden durch

Kondensation hinzugetretenen (z. B. Formyl- bzw. Hydroxymethylengruppen). Das Gebilde ist also instabiler als das Produkt der einfachen Kondensation, kann sich allenfalls im Gleichgewicht bilden und unterliegt dabei glatter Rückspaltung.

Ein weiterer Stabilisierungsfaktor bei N,N'-Diaryl-enaminoimininen ist der verhältnismäßig hohe Energiegewinn bei der Ausbildung von Chelaten. Aus chemischen und spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Acidität von Chelaten zwar in der Reihenfolge der Chelatglieder (O,O), (O,N), (N,N) abnimmt, die Stabilität, und damit verbunden die Bildungstendenz, jedoch in der gleichen Reihenfolge wächst (s. S. 89 u. 96).

Acetonitril reagiert mit N-Aryl-formimidoäthylestern sehr leicht und mit hohen Ausbeuten. Tabelle 3, S. 26, zeigt die auf diese Weise hergestellten Enaminoimine (I) und (II) und das von G. STOLPA ⁽⁸⁾ auf dem gleichen Weg erhaltene, fälschlich "Cyanmalondialdehyd-dianil" genannte Kondensationsprodukt St(1). Korrekte Bezeichnungen für die Verbindung St(1) sind:

α -Anilinomethylen- α -(N-phenyl-formimidoyl)-acetonitril,
3-Anilino-2-(N-phenyl-formimidoyl)-acrylnitril,
Anilinomethylen-cyanacetaldehydanil,
1-Anilino-2-cyano-3-(N-phenylimino)-propen-(1).

Die Verbindungen (I) und (II) werden analog benannt, z. B. 3-(p-Anisidino)-2-(N-p-methoxyphenyl)-formimidoyl-acrylnitril.

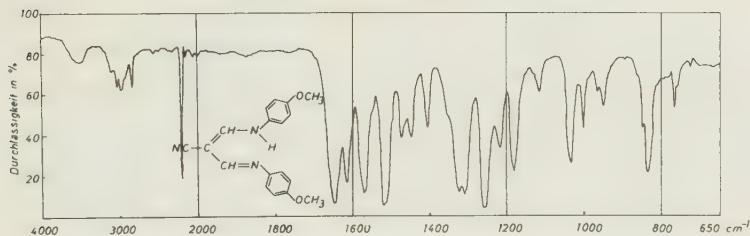
Tabelle 3

$ \begin{array}{c} \text{NC} \quad \quad \text{H} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}-\text{C} \quad \quad \text{N}-\text{Ar} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N} \cdots \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{Ar} \end{array} $			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelz- punkt °C	Aussehen (umkristallisiert aus)
(I)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	130-131	leuchtend zitronengelbe Nadeln (Benzol-Cyclohexan oder Isopropanol)
(II)	p-C ₆ H ₄ -Cl	197-198	intensiv gelbe Nadeln (Benzol)
St(1)	C ₆ H ₅	Lit. (8,43)	

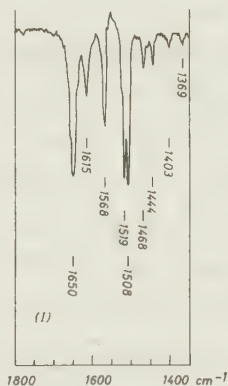
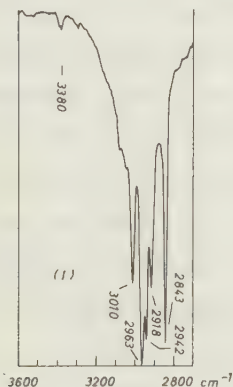
Die N,N'-Diaryl-enaminoimine der Tabelle 3 sind auch nach einer Vorschrift von F. C. UHLE und W. A. JACOBS (43) zugänglich. Die genannten Autoren setzten Bromacetaldehyddiäthylacetal mit Kaliumcyanid zum Cyanoacetal um. Dieses formylierten sie mit Ameisenester zum Natriumsalz des Hydroxymethylen-acetaldehyds, das mit Anilin das Enaminoimin mit einer Gesamtausbeute von 5 - 7 % lieferte.

Das gegenüber Imidoestern sehr reaktionsfähige Acetonitril reagiert bemerkenswerterweise nicht mit Amidinen (14).

Spektren von p-Anisidinomethylen-cyanacetaldehyd-p-methoxyanil (I)



la) IR-Spektrum von (I), fest, in KBr



IR-Spektrum von (I) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm

Ib) in CCl_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ molar Ic) in C_2Cl_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ molar
mit Ordinatenendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (I) in Dioxan, $d = 1$ cm, $2,9 \cdot 10^{-5}$ molar

λ_{max} (nm)	(228)	259	302	385
ϵ	(15.400)	16.800	7.900	23.300

Am IR-Spektrum Ia) ⁺⁾ fällt zunächst die sehr intensive und langwellige Nitrilbande 2200 cm^{-1} auf. Zum Vergleich:

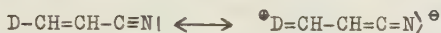
aliphatische Nitrile	2245 cm^{-1}	
aromatische Nitrile	2229	
konjugierte Nitrile	2220	
Anilinomethylen-malondinitril (XXVIII)	2205	(S. 119)
Anilinomethylen-benzylcyanid (XXX)	2180	(S. 122)

Lage und Intensität der Nitrilbanden von (I), (XXVIII) und (XXX) lassen nicht nur auf eine Konjugation schließen, sondern auch auf eine starke Wechselwirkung mit einem elektronenliefernden Substituenten D (vgl. S. 16), der

⁺⁾ Die IR-Spektren von Festsubstanzen wurden von Frl. Schmidt auf einem IR-Doppelstrahlmonochromator Leitz Nr. 86 mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die IR-Aufnahmen von Lösungen führte Herr Dr. Haag auf einem Beckman IR 12 mit Gitteroptik durch. Für die umfangreichen Messungen und deren Diskussion sind wir ihm zu besonderem Dank verpflichtet. Die UV-Spektren wurden auf einem Leitz Unicam SP 800 aufgenommen. Zur Auswertung der IR- und UV-Spektren wurden folgende Standardwerke herangezogen:

- L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff, Darmstadt 1966
- K. NAKANISHI, Infrared Absorption, Holden-Day, San Francisco 1962
- R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER, Spectrometric Identification of organic Compounds, Wiley, New York 1964
- D. H. WILLIAMS, I. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1968

die Bindungsordnung der Nitrilgruppe verringert (17) nach:



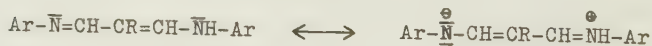
Der Doppelbindungsbereich in Ia) und Ic) zeigt Übereinstimmung mit dem von Enaminoketonen (vgl. S. 62 u. 85). Neben den durch Konjugation und Dipolarität sehr intensiv und langwellig auftretenden C=C- und C=N- (bzw. C=O)-Absorptionen erscheinen zusätzliche Banden, die dem Chelat als Gerüstschwingungen zugeschrieben werden können. Jedoch ist eine getrennte Untersuchung und Zuordnung einzelner Banden nicht sinnvoll, wie J. DABROWSKI (18,44) an anomalen Lösungsmittelverschiebungen bei aliphatischen Enaminoketonen nachgewiesen hat. Er faßt die diskutierten Absorptionen wegen ihrer starken gegenseitigen Kopplung zu einem für Enaminoketone, d. h. vinyloge Amide, charakteristischen Bandenkomplex zusammen und bezeichnet sie als "Vinylog-Amid-Banden". Entsprechend kann man die Enaminimine als vinyloge Amidine auffassen und ihre IR-Absorptionen als "Vinylog-Amidin-Banden" diskutieren.

Im Bereich zwischen 650 und 1500 cm^{-1} ist eine einwandfreie Zuordnung nach dem bisher vorliegenden Material nicht möglich. Die Banden bei 1519 und 1590 cm^{-1} (s. Tabelle 4, S. 30) treten - mit substitutionsbedingten Verschiebungen - bei allen chelatisierbaren N-Aryl-enaminoverbindungen mit Aryl = C_6H_5 oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}$ auf. Sie fehlen, wenn - wie bei Enaminonitrilen - eine Chelatisierung nicht möglich ist (vgl. S. 101 u. 114 - 123).

Tab. 4: Bandenzuordnung der IR-Spektren Ib) und Ic) in verdünnter Lösung (10^{-3} molar)

Bande cm^{-1}	Zuordnung	Enaminoketone Vergleich
1508	aromat. C=C-Valenz	1499 - 1500
1519	gekoppelte N-Phenyl	1519 - 1523
1568	olef. C=C-Valenz, gekopp.	1563 - 1577
1590	Chelatgerüst (Schulter)	1587 - 1588
1615	aromat. C=C-Valenz	1602 - 1603
1650	gekoppelte C=N-Valenz	C=O: 1633 - 1644
2843	CH-Valenz in $-\text{OCH}_3$	2839
2918,	olefinische und	2917 - 2920,
2942,	aromatische	2940 - 2946,
2963,	CH-Valenz und	2960 - 2962,
3010	cis-NH-Valenz,	3009
-	assoziiert	3034 - 3215

Die C=N-Absorption bei 1650 cm^{-1} in Spektrum Ic) ist vergleichbar mit der C=O-Absorption der Enaminoketone; sie tritt jedoch bei höheren Frequenzen auf als die Carbonylbande, da sie nicht so stark polar ist im Sinne von:



In Ic) erscheinen jenseits von 3010 cm^{-1} nur noch sehr schwache Schultern, während bei Enaminoketonen hier eine stärkere Gliederung zu erkennen ist. Scharfe Banden über 3300 cm^{-1} , die freien trans-NH-Valenzschwingungen zuzuordnen wären, treten im allgemeinen weder bei N,N'-Diaryl-enaminoimininen noch bei N-Aryl-enaminoketonen auf, sind jedoch bei N-Alkyl-enaminoketonen anzutreffen infolge cis-

trans-Isomerie ⁽¹⁸⁾ (s. S. 63 u. 69). Assoziierte trans-NH-Valenzschwingungen sind in Ib) nicht zu erwarten wegen der niedrigen Konzentration (10^{-3} molar). Assoziierte cis-NH-Valenzschwingungen erscheinen bei N,N'-Diaryl-enaminoiminen und N-Aryl-enaminoketonen zwischen 3000 und 3400 cm^{-1} , überlagern also zum Teil den Bereich der olefinischen und aromatischen CH-Valenzschwingungen. Eine einwandfreie Unterscheidung ist daher auch hier nicht möglich; jedoch läßt sich aus den IR-Spektren entnehmen, daß N-arylsubstituierte Enaminoimine und -ketone im Gegensatz zu N-alkylierten in unpolaren Lösungsmitteln im allgemeinen keine cis-trans-Isomerie zeigen, sondern nur in der cis-Form vorliegen. Das bedeutet, daß der N-Arylrest die NH-Bindung lockert und die Chelatisierung begünstigt.

Auch im UV-Spektrum zeigt sich die Analogie zwischen Enaminoiminen und Enaminoketonen (S. 44, 54, 74). Beide Enaminoverbindungen weisen starke bathochrome und hyperchrome Effekte auf infolge der Konjugation von elektronenziehenden mit elektronenliefernden Substituenten über die Vinylgruppe als Brückenglied. K. BOWDEN u. E. A. BRAUDE (22, vgl. 47b) wiesen aus UV-spektroskopischen Untersuchungen nach, daß die Konjugationskraft des einsamen Elektronenpaares an einem endständigen Aminostickstoff etwa der einer olefinischen Doppelbindung entspricht und bei Enaminoketonen zu einer bathochromen Verschiebung von 50 - 100 nm und einer Intensitätszunahme für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von ca. 100 auf 2.500 - 20.000 führt.

2.2. Umsetzung von Chloracetonitril mit Imidoestern

Chloracetonitril ist durch das elektronegative Chloratom noch acider als Acetonitril; das Halogen ist jedoch so locker gebunden, daß es bereits in Gegenwart von schwachen Basen leicht abgespalten wird. Bei der Umsetzung mit Imidoestern tritt entweder gar keine Reaktion ein, oder es entsteht ein teeriges Rohprodukt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann.

2.3. Umsetzung von Crotonsäurenitril und Sorbinsäurenitril mit Imidoestern

Nach dem Vinylogieprinzip wird die Methylgruppe von Croton- und Sorbinsäurenitril durch den Nitrilrest über die konjugierten Doppelbindungen als Brückenglieder aktiviert (39b):

$\text{CH}_3\text{-CN}$	Acetonitril
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN}$	Crotonsäurenitril
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CN}$	Sorbinsäurenitril

Beim Kondensationsversuch mit Imidoestern in Gegenwart starker Basen reagiert jedoch die aktivierte Doppelbindung leichter als die Methylgruppe. Hauptreaktion ist nicht die Esterkondensation, sondern die Polymerisation. Aus dem teerartigen Rohprodukt läßt sich in keinem Fall eine definierte Verbindung isolieren.

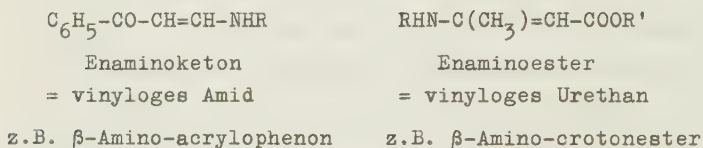
3. Enaminoketone

Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Enaminoverbindungen sind die Enaminoketone in der Literatur am ausführlichsten behandelt. Sie sind zugänglich nach den auf S. 19 erwähnten allgemeinen Methoden. Als erstes Enaminoketon stellte L. CLAISEN ⁽⁴⁵⁾ 1887 das Anilino-methylen-acetophenon $C_6H_5-CO-CH=CH-NH-C_6H_5$ dar. Er beschrieb es zunächst als "Anil des Benzoylacetaldehyds", erbrachte jedoch 1897 ⁽²⁰⁾ überzeugende Beweise für die Enaminstruktur und bezeichnete allgemein die Enaminoketone auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften als vinyloge Säureamide (s. S. 22), d. h. als Derivate vinyloger Säuren:

$R-CO-OH$	$R-CO-NHR'$
Carbonsäure	Carbonsäureamid
$R-CO-CH=CH-OH$	$R-CO-CH=CH-NHR'$
Hydroxymethylenketon	Aminomethylenketon, Enaminoketon
= vinyloge Säure	= vinyloges Amid

Von anderen Autoren wurden in der Folgezeit Enaminoketone immer wieder als Mono-Azomethine von β -Dicarbonylverbindungen oder als ebenso tautomeriefähig wie β -Dicarbonylverbindungen beschrieben (s. S. 8 - 12). 1930 veröffentlichten jedoch K. v. AUWERS und W. SUSEMIHL ^(46a, vgl. 24, 26, 39, 47, 48) eine Zusammenfassung der Beweise für die

Enaminstruktur (s. S. 10). Sie verglichen die Enaminoketone mit N-alkylierten und N-unsubstituierten β -Aminocrotonsäureestern:



Diese Enaminoester waren ebenfalls, entsprechend ihrer Darstellung z. B. aus Acetessigester und Ammoniak bzw. Aminen, für Azomethine oder für ebenso, tautomeriefähig wie die entsprechenden β -Dicarbonylverbindungen gehalten worden. Aus der Molekularrefraktion und der für Azomethine ungewöhnlich großen Hydrolysebeständigkeit schlossen v. AUWERS und SUSEMIHL, daß die Enaminform zumindest sehr stark überwiegt.

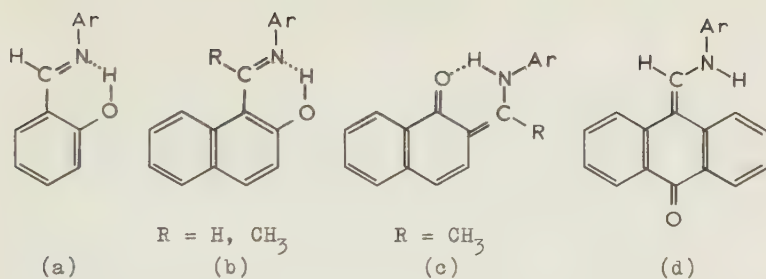
Ein weiterer, schon lange bekannter und von v. AUWERS und SUSEMIHL bestätigter Beweis für die Enaminform war, daß bei den auf S. 19 genannten Darstellungsmöglichkeiten 1, 2, 4 und 5 auch sekundäre Amine eingesetzt werden können. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind als tertiäre Enamine a priori nicht tautomeriefähig, entsprechen jedoch in ihren Eigenschaften den Reaktionsprodukten mit Ammoniak oder primären Aminen. In der folgenden Übersicht sind die Literaturangaben zur Darstellung tertiärer Enaminverbindungen zusammengefaßt:

- a) aus Acetessigester mit sekundären Aminen (46)
- b) aus Hydroxymethylenketonen mit sekundären Aminen (45, 46a, 51, 54)
- aus Hydroxymethylenfluoren mit sekundären Aminen (49)
- c) aus β -Diketonen mit sekundären Aminen (50, vgl. 26)
- d) aus Acetylenketonen mit sekundären Aminen (22, 29, 52)
- e) aus Chlorvinylketonen mit sekundären Aminen (53, vgl. 27)

Zusätzliche, mit Hilfe chemischer Untersuchungen gewonnene Argumente für die Enaminform erbrachten E. BENARY (51) und N. H. CROMWELL (47), der auch die UV-Spektroskopie zur Strukturaufklärung heranzog und 1946 eine Monographie über Enaminoketone veröffentlichte (26). UV- (22b, 55) und IR-Spektroskopie (18, 44, 56, 57, 58, 59) stützten die Annahme der Enaminonform, obwohl mehrere Autoren auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen an Enaminoketonen (57) und ihren Schwermetallkomplexen (60, 61, 62) eine Enaminon-Eniminol-Tautomerie nicht ausschließen wollten (vgl. S. 10). In anderen Veröffentlichungen wurden falsch interpretierte IR-Absorptionswerte (15, 63, 64, 65), Mutarotation (66) und andere, zeitlich inkonstante physikalische Daten (67, 68, 69) als Tautomeriebeweise genannt, jedoch später als Folge der cis-trans-Isomerie (s. S. 10, Formeln c' und d') erkannt (16, 18, 44, 70, 71). Die unkonjugierte Iminonstruktur (s. S. 10, Formeln a' und b') wurde jedoch ebenfalls vertreten (72, 73, 74). Vergleichende IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an Enaminoketonen (55, 75-79) und Enaminoestern (61, 75, 77, 80, 81, 82) bewiesen schließlich

eindeutig, daß diese Verbindungen nur als Enamine vorliegen mit starken inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken und cis-trans-Isomerie (auch bei Hydroxymethylenverbindungen erwiesen sich manche "Tautomere" später als cis-trans-Isomere (83,84,85)).

Durch das Zusammenwirken chemischer Untersuchungsmethoden mit UV-, IR- und NMR-Spektroskopie war somit der Beweis erbracht worden, daß Enaminoketone und andere struktur-analoge Enaminoverbindungen im Grundzustand nicht als Tautomere (s. S. 10) vorliegen unter Beteiligung der Strukturen (a',b') und (e',f'), sondern nur in der konjugierten Enaminform (c',d'), wenn nicht durch andere Strukturelemente, z. B. durch einen aromatischen Grundkörper, die Eniminolform erzwungen wird (75,76,78,vgl.6,7). Hierbei ist entweder die chinoide oder die benzoide Struktur energieärmer, je nachdem, ob die aromatische Resonanzenergie kleiner oder größer ist als die Energiedifferenz zwischen Enaminon- und Eniminolform. Da bei kondensierten Aromaten mit wachsender Anzahl der anellierten Ringe die Resonanzenergie kleiner wird (89), nimmt der chinoide Charakter im Sinne der Enaminonformen von der Benzolreihe über die Naphthalinderivate zu den substituierten Anthracenen zu:



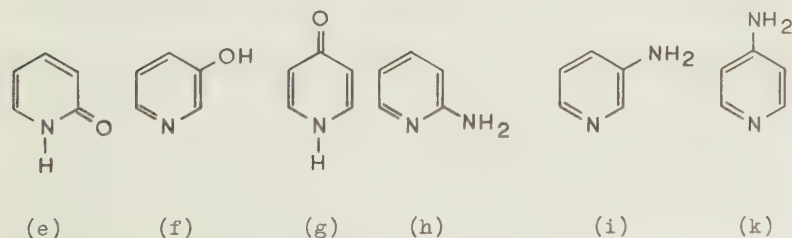
benzoid: a) Salicylaldehydanil (75,76,78)

b) 2-Hydroxy-1-naphthaldehydanil (75-78,86)

chinoid: c) 10-Anilino-1,2-naphthochinomethan-(2) (75-78,86)

d) 10-Anilinomethylen-anthron (S. 131) (87,6,7)

Daher liegen auch α - und γ -Pyridon als Lactam (e) bzw. als vinyloges Lactam (g) vor, nicht als benzoides Lactim. Dagegen wäre bei α - und γ -Aminopyridin eine entsprechende exocyclische Doppelbindung nur mit einem Verlust der aromatischen Resonanz ohne einen kompensierenden Tautomerie-Energiegewinn verbunden und tritt daher nicht auf. Ebenso können β -Hydroxy- und β -Aminopyridin nur in den angesprochenen Formen (f) bzw. (i) existieren (39b,88,89,90):



Lactam

Phenol

Lactam

cyclische Amidine

Durch die Einbeziehung von Pyridinderivaten und von Phenolaldehyd- und Phenolketonanilen mit unterschiedlicher aromatischer Resonanzstabilisierung der benzoiden Form ergaben sich interessante Gesichtspunkte für eine allgemeine Betrachtung der Ketimin-Enamin-Tautomerie (75,76,78,88,89) im Vergleich mit der Keto-Enol-Tautomerie.

Den ersten Beweis für das Auftreten von tautomeren Formen als reaktionsfähige Zwischenstufen bei Enaminoketonen erbrachten 1965 J. DABROWSKI und J. TERPINSKI (91). DABROWSKI hatte schon früher einen Tautomeriemechanismus bei der cis-trans-Isomerisierung von Enaminoketonen vorgeschlagen (44); ebenso hatte L.PANIZZI (29) für die Reaktion von Enaminoketonen mit Hydroxylamin zu Isoxazolen tautomere Zwischenstufen angenommen (vgl. jedoch S. 164).

Dieser kurze Abriß der Strukturaufklärung an Enaminverbindungen zeigt, daß ein großer Teil des Beweismaterials erst in den letzten Jahren dank moderner physikalischer Untersuchungsmethoden und elektronentheoretischer Betrachtungsweise gewonnen wurde und selbst in neuesten Veröffentlichungen oft nicht berücksichtigt wird. Noch 1950 mußte H. HENECKA (24) nach dem damaligen Stand der Methodik mit Recht erklären, über die Ketimin-Enamin-Tautomerie sei sehr wenig bekannt im Vergleich zur Keto-Enol-Tautomerie, da es keine der Enoltitration entsprechende Enamin-Bestimmungsmethode gebe.

3.1. Umsetzung von Acetophenon mit Imidoestern

(III) - (VI)

Acetonitril kondensiert mit Imidoestern zweifach, und zwar selbst unter schonenden Bedingungen (s. S. 23). Acetophenon ist ebenfalls eine hochacide Methylenkomponente; trotzdem läßt es sich auch unter energischen Bedingungen (12 Stunden bei 140° Ölbadtemperatur, dreifache Menge an Imidoester, Natriumamid als Kondensationsmittel) mit allen eingesetzten Imidoestern nur einfach kondensieren (vgl.8). Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist, daß Acetonitril erst durch zweifache Kondensation ein mesomeriestabilisiertes Chelat bilden kann, Acetophenon dagegen schon durch einfache. Durch die Chelatbildungstendenz wird daher bei Acetonitril die zweifache Kondensation erzwungen, bei Acetophenon verhindert.

Die aus Acetophenon durch Kondensation mit Imidoestern (8) entstehenden Enaminoketone sind auch nach den auf S. 19 genannten allgemeinen Methoden zugänglich aus Hydroxymethylenacetophenon (45,51,54,92,93), Benzoylvinylchlorid (19,29,94), Benzoylacetylen (22b,79), durch Umaminierung aus anderen Aminomethylen-acetophenonen (95), durch Kondensation von Acetophenon mit Amidacetalen (13,14) oder Aminalestern (14) oder durch Azomethinkondensation (10).

Das von G. STOLPA (8) aus Acetophenon mit N-Phenyl-formimidoäthylester hergestellte Kondensationsprodukt St(2)

(s. Tab. 5) wurde von ihm für tautomer gehalten und entsprechend falsch benannt. Korrekte Bezeichnungen für die in Tab. 5 aufgeführten Verbindungen sind:

N-Aryl-aminomethylen-acetophenon

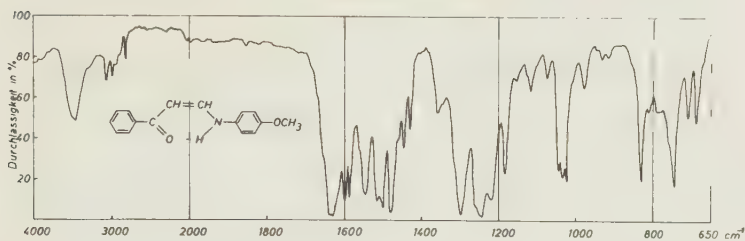
3-(N-Aryl-amino)-acrylophenon

1-Phenyl-3-(N-aryl-amino)-propen-(2)-on-(1)

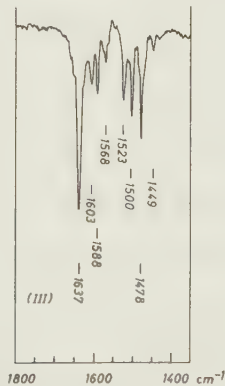
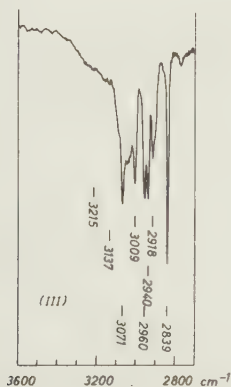
Tabelle 5

$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \quad \text{N} - \text{Ar} \\ \parallel \quad \vdots \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} $			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelz- punkt °C (Lit.)	Aussehen (umkristallisiert aus)
(III)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	145-146° (146-147°) L. (54,95)	leuchtend grünlichgelbe Blättchen (Benzol-Cyclo- hexan oder Isopropanol)
(IV)	p-C ₆ H ₄ -Cl	165° (166-167°) L. (51,95)	mattgelbe, mikrokristal- line Nadeln (Isopropanol)
(V)	p-C ₆ H ₄ -NO ₂	183° (184-185°) L. (95)	ockerfarbene, mikrokri- stalline Nadeln (Essigester)
(VI)	2-Pyridyl	126° (127-129°) L. (92,95)	mattgelbe Kristallkörner (Isopropanol)
St(2)	C ₆ H ₅	L. (8,14,22,29,45,54)	

Spektren von p-Anisidinomethylen-acetophenon (III)



IIIa) IR-Spektrum von (III), fest, in KBr



IR-Spektrum von (III) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm

IIIb) in CCl_4 $1,6 \cdot 10^{-3}$ molar IIIc) in C_2Cl_4 $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol.

mit Ordinatendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (III) in Dioxan, $d = 1$ cm, $1,65 \cdot 10^{-5}$ molar

λ_{max} (nm)	253	266	381
ϵ	19.400	15.800	31.600

Kennzeichnend für die Struktur der Enaminoketone sind die in den IR-Spektren IIIb) und IIIc) erfaßten IR-Absorptionsbereiche (Zuordnungstabelle s. S. 85). Die sehr tiefe Lage der Carbonylabsorption von 1637 cm^{-1} schließt eine unkonjugierte Iminonform (a',b'; s. S. 10) aus. Von den verbleibenden Strukturen sind die Enaminonformen (c',d') wahrscheinlicher als die Eniminolformen (e',f'), da Sauerstoff die größere Elektronenaffinität besitzt, Stickstoff die höhere Protonenaffinität. Ausgeschlossen werden die Eniminolformen (e',f') durch das NMR-Spektrum (s. S. 44 - 47). Zur langwelligen Lage der Carbonylabsorption im IR-Spektrum trägt außer der Konjugation auch die Verringerung der Bindungsordnung durch Beteiligung polarer Resonanzformen (g',h'; s. S. 14) bei.

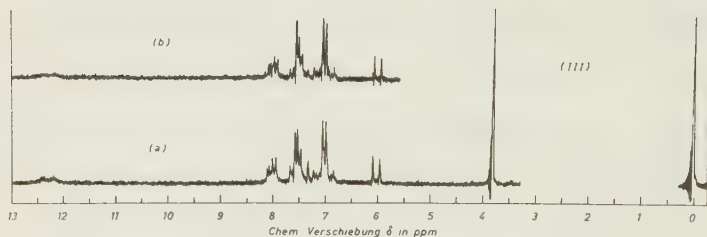
Charakteristisch für das Chelatgerüst sind die zwischen den beiden Aromatenbanden 1500 und 1603 cm^{-1} auftretenden zusätzlichen Gerüstschwingungen (vgl. S. 29), sowie der, Absorptionsverlauf im Spektrum IIIb): Da jenseits von 3200 cm^{-1} keine scharfe Bande mehr auftritt, muß bei (III), ebenso wie bei allen anderen untersuchten chelatisierbaren N-Aryl-enaminoverbindungen außer (XVI) (s. S. 67) in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur eine wesentliche Beteiligung der trans-Form (d') ausgeschlossen werden. Dagegen zeigen N-Alkyl-enaminoketone auch unter diesen Bedingungen cis-trans-Isomerie mit sehr leicht erfolgender Isomerisierung (s. S. 66). Die cis-Form ist bei N-Aryl-enaminoketonen begünstigt durch den -I-Effekt des N-Aryl-

restes, der die N-H-Bindung lockert und dadurch die Wasserstoffbrückenbindung $C=O \cdots H-N$ erleichtert (vgl. S. 31). Damit verbunden ist eine Erhöhung der Acidität, die sich in größerer Solvolysebeständigkeit der Schwermetallkomplexe (s. S. 155) äußert.

Charakteristisch für Enaminoimine und -ketone ist die breite, im Spektrum IIIb) von 3100 bis 3400 cm^{-1} reichende Schulter, hervorgerufen durch starke Wasserstoffbrücken zwischen Amino- und Imino- bzw. Carbonylgruppe. Im IR-Spektrum Ib) (s. S. 27) des Enaminoimins (I) ist diese Chelatabsorption zwar im gleichen Bereich wie bei IIIb) zu erkennen; sie scheint jedoch, nach der Form der Schulter zu schließen, mehr in den Bereich zwischen 2800 und 3100 cm^{-1} einbezogen und von scharfen Banden überdeckt zu sein. Daraus läßt sich entnehmen, daß infolge der größeren sterischen und elektronischen Symmetrie bei Enaminoimininen der Brückenwasserstoff nach beiden Seiten mehr homöopolar und fester gebunden ist als bei Enaminoketonen. Das bedeutet, daß bei Enaminoimininen polare Resonanzformen weniger beteiligt sind (s. S. 14 u. 30), und daß zwischen dem Amino- und dem Iminostickstoff ein rascher Bindungswechsel erfolgt.

Das UV-Spektrum von (III) (s. S. 41) beweist nach Lage und Intensität der Banden (vgl. (I), S. 27) einen starken Chromophor (22b, 47b, 85). Die langwelligste Bande ist zugleich die intensivste und läßt auf ein System mit ähnlich ausgedehnter Konjugation schließen wie bei Chalkonen.

NMR-Spektren von p-Anisidinomethylen-acetophenon (III)



^1H -NMR-Spektren von (III) in CDCl_3 ⁺⁾

a) bei Raumtemperatur

b) bei 57° C; mit wenig Deutero-Dimethylsulfoxid (DMSO)

NMR-Spektren von (III) in DMSO s. S. 46

⁺⁾ Alle NMR-Spektren wurden von Herrn Dr. Geibel an einem Jeol C 60 H bei 60 MHz aufgenommen, mit Tetramethylsilan als innerem Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm). Herr Dr. Geibel stellte sich auch für Diskussionen zur Verfügung, wofür wir ihm herzlich danken. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurden folgende Standardwerke benutzt:

R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER, Spectrometric Identification of organic Compounds, J. Wiley, New York 1964

H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer, Berlin 1965

D. H. WILLIAMS, I. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1968

In den NMR-Spektren von (III) fallen zunächst das Methoxylsignal bei 3,8 ppm und der Multiplett-komplex olefinischer und aromatischer Protonen (6,0 bis 7,7 ppm) auf. Dagegen findet sich weder bei diesem noch bei den anderen untersuchten Enaminoketonen ein Peak, der einer Methylengruppe zugeschrieben werden könnte. Das schließt in Übereinstimmung mit dem IR-Befund die unkonjugierten Iminonformen (a',b') aus (vgl. 55,75). Eine Zuordnung der einzelnen Peaks in den Multipletts zwischen 6 und 8 ppm war bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen bisher nicht möglich. Die (der besseren Übersicht halber weggelassene) Integration und der Vergleich mit den NMR-Spektren anderer Enaminoketone (s. S. 56 u. 76) zeigen jedenfalls, daß es sich um Vinyl- und Aromatenprotonen handelt, deren Multipletts sich teilweise überlagern. Bei rein aliphatischen Enaminoketonen dagegen sind die Vinylprotonen einwandfrei zuzuordnen (55,75,77). In allen NMR-Spektren von (III) erscheint jenseits von 12 ppm ein stark verbreitertes Dublett (in CDCl_3 bei 12,3 ppm, in DMSO bei 12,5 ppm; jeweils mit $J_{\text{CH},\text{NH}} = 12 \text{ Hz}$), das nach Lage und Form nur einem Chelatproton zugeschrieben werden kann. Die Aufspaltung zum Dublett wird durch Spin-Spin-Kopplung mit einem α -ständigen Vinylproton verursacht. Allein aus dem NMR-Spektrum von (III) ist eine Entscheidung zwischen Enaminon- und Enimnolform nicht möglich, da sowohl das Aminproton in (c',d') als auch das Enolproton in (e',f') ein α -Vinylproton besitzen:

Eniminol -C(OH)=CH-CH=N-

Enaminon -CO-CH=CH-NH-

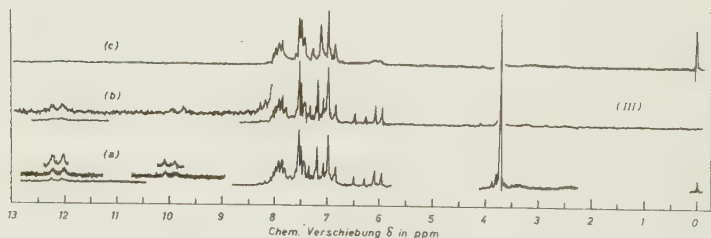
Dieses Dublett tritt jedoch mit $J = 12 \text{ Hz}$ auch in den NMR-Spektren von (IX) (S. 56) und (XVII) (S. 76) auf:

(III) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=CH-NH-Ar}$

(IX) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(C}_6\text{H}_5\text{)=CH-NH-Ar}$

(XVII) $\text{CH}_3\text{-CO-C(C}_6\text{H}_5\text{)=CH-NH-Ar}$

Bei (IX) und (XVII) ist aber in der Enolform keine derartige Aufspaltung der Chelatprotonenresonanz möglich; das Dublett kann daher nur der Enaminonform zugeschrieben werden (55,75,77). Damit scheiden die Eniminolformen (e',f') aus: (III) liegt, ebenso wie (IX), in CDCl_3 bei Raumtemperatur nur als cis-Enaminon (c') vor.



^1H -NMR-Spektren von (III) in DMSO

a) bei Raumtemperatur (darüber vergrößert)

b) bei 57°C (darüber vergrößert)

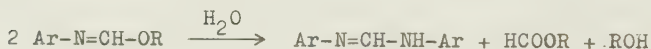
c) bei 72°C

In den NMR-Spektren von (III) in DMSO erscheint neben dem ersten, nach 12,15 ppm verschobenen Dublett noch ein zweites bei 10,0 ppm ($J = 12$ Hz), das, wie bei (IX) und (XVII) zu erkennen ist, ebenfalls ein Aminproton, nicht ein Enolproton, anzeigt. Dieses zweite Dublett stammt jedoch nicht von einer cis-Form, deren Aminproton durch Solvatation von der Carbonylgruppe getrennt ist, sondern von einer trans-Form. Das ergibt sich daraus, daß das zur Carbonylgruppe α -ständige Vinylproton in der cis-Form bei 6,0 ppm als Dublett mit $J_{CH,CH} = 8,3$ Hz auftritt, in der trans-Form dagegen bei 6,4 ppm mit $J = 12$ Hz.

Die trans-Form ist in DMSO als stark polarem Solvens mehr begünstigt als in $CDCl_3$, da sie ein größeres Dipolmoment besitzt und stärkere Wechselwirkungen mit dem Solvens eingehen kann als das durch Chelatisierung mehr in sich abgeschlossene und "maskierte" cis-Isomere (bei der Keto-Enol-Tautomerie ist die Lösungsmittelabhängigkeit schon lange bekannt ⁽²⁴⁾). Dagegen wird bei Enaminoketonen nur die cis-trans-Isomerie durch das Solvens beeinflusst. Eine lösungsmittelabhängige Begünstigung von Iminon-Tautomeren tritt nicht auf ^(56,62,75). Im NMR-Spektrum IIb) auf S. 44 zeigt sich dagegen noch keine trans-Isomerisierung, da die DMSO-Konzentration zu gering ist.

3.2. Umsetzung von ω -Chloracetophenon mit Imidoestern

ω -Chloracetophenon ist im Vergleich zu Acetophenon durch den -I-Effekt des Chloratoms an der Methylen­gruppe noch zusätzlich aktiviert. Bei der Umsetzung mit Imidoestern verhält es sich jedoch ebenso wie Chloracetonitril (s. S. 32): Entweder verharzt es, oder es reagiert überhaupt nicht. Bei entsprechenden Versuchen mit Chloressigester (vgl. 99) fällt neben nicht kristallisierbaren Produkten nur N,N'-Diarylformamidin an. Das Amidin bildet sich aus dem Imidoester durch Hydrolyse beim Aufarbeiten:



Die Amidinbildung ist ein Zeichen dafür, daß Chloressigester leichter mit sich selbst reagiert als mit dem Imidoester. Allgemein ist bei der Umsetzung von Imidoestern mit Chlormethylenkomponenten keine Imidoesterkondensation zu erwarten, sondern Reaktion der Chlormethylenkomponente mit sich selbst ohne Beteiligung des Imidoesters.

3.3. Umsetzung von Benzalaceton mit Imidoestern

Benzalaceton ist vinylog zu Acetophenon. Es kann daher als Methylkomponente bei Esterkondensationen eingesetzt werden, wenn es auch bei Einwirkung von Natriumäthylat weitgehend verharzt (96, vgl. 29).

Bei der Umsetzung mit Imidoestern erweist sich Benzalacetone als sehr reaktionsfähig. Das Reaktionsprodukt hat jedoch keine einheitliche Zusammensetzung. In mehreren Versuchen schwankte sein Stickstoffgehalt zwischen 0 und 3,58 % (berechnet 5,02 % für $C_{18}H_{17}NO_2$). Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab 1098,2; das ist innerhalb der Fehlergrenze von 5 % etwa das Vierfache des berechneten Wertes von 280,116.

Mit Amidacetalen ⁽¹³⁾ und Aminalestern ⁽¹⁴⁾ kondensiert Benzalacetone dagegen glatt, da sie infolge ihrer Eigendissoziation stärker elektrophile Kondensationskomponenten sind als Imidoester und auch zur Deprotonierung nur schwach acider Methylenkomponenten keine Hilfsbase benötigen (s. S. 6).

3.4. Umsetzung von 2-Acetylthiophen mit Imidoestern

2-Acetylthiophen ist das heterocyclische Analoge des Acetophenons. Bei der Einwirkung von Imidoestern in Gegenwart von Hilfsbasen verharzt es jedoch auch unter sehr schonenden Bedingungen stark. Aus dem teerigen Rohprodukt läßt sich keine schwefelhaltige Kristallfraktion isolieren.

3.5. Umsetzung von Desoxybenzoin mit Imidoestern

(VII) - (XV)

Die Säurestärke von Acetophenon liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die von tert.-Butanol ⁽⁹⁷⁾. Durch den

-I- und -M-Effekt des zweiten Phenylrestes ist Desoxybenzoin noch erheblich acider als Acetophenon und kondensiert außerordentlich leicht mit Imidoestern in Gegenwart von Natriumamid oder metallischem Kalium. Das bernsteinfarbene Rohprodukt kann jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden und ist vermutlich mit größeren Mengen von Verharzungsprodukten verunreinigt.

Erhitzt man Desoxybenzoin mit Imidoestern ohne Kondensationsmittel, so tritt zunächst zögernde Alkoholabspaltung ein, da der Imidoester als Protonenacceptor auf die Methylenkomponente wirkt; die Reaktion kommt jedoch bald zum Stillstand, da die Acidität von Desoxybenzoin für diesen Kondensationstyp noch nicht ganz ausreicht. Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid (s. S. 8) kann zwar der durch Kondensation abgespaltene Alkohol als Essigester laufend aus dem Gleichgewicht entfernt werden, die dabei freigesetzte Essigsäure (nicht das Acetanhydrid!) katalysiert jedoch die Chapman-Umlagerung (vgl.²) des Imidoesters zum N-Alkyl-N-arylformamid; die Kondensation mit Desoxybenzoin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid ist deshalb schlecht reproduzierbar. Vermutlich in gleicher Weise wie Essigsäure wirken Lewisäuren (BF_3 -Ätherat, SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2) auf Imidoester; weder mit Desoxybenzoin noch mit einem anderen Keton oder β -Diketon entsteht das erwartete Imidoester-Kondensationsprodukt.

Setzt man dagegen einen Protonenacceptor zu, dann wird nicht nur die Chapman-Umlagerung verhindert, sondern auch

die Deprotonierung der Methylenkomponente erleichtert (vgl. S. 7), so daß Desoxybenzoin mit Imidoestern in Gegenwart solcher Protonenfänger in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Enaminoketonen kondensiert. Als Protonenacceptoren geeignet sind tertiäre aliphatische Amine mit ausreichend hohem Siedepunkt, z. B. Tributylamin (Kp. 216° C). N,N-Dimethylanilin, Pyridin und Chinolin ergeben dagegen weit schlechtere Ausbeuten und versagen bei schwach aciden Methylenkomponenten.

Über die aus Desoxybenzoin durch Imidoesterkondensation oder nach den anderen auf S. 19 genannten Verfahren zugänglichen Enaminoketone existiert nur wenig Literatur im Vergleich zu den Aminomethylen-acetophenonen (s. S. 39): 1902 berichtete F. B. DAINS ⁽¹²⁾ über die Kondensierbarkeit von Desoxybenzoin mit N,N'-Diarylformamidinen, ohne die Kondensationsprodukte näher zu charakterisieren. 1911 beschrieben W. WISLICENUS und A. RUTHING ⁽⁹⁸⁾ das Anilinomethylen-desoxybenzoin, welches sie aus Desoxybenzoin über die Hydroxymethylenverbindung gewannen.

In Tabelle 6, S. 52, sind die durch Kondensation von Desoxybenzoin mit Imidoestern gewonnenen Enaminoketone (VII) - (XV) zusammengestellt. Korrekte Bezeichnungen für (VII) als Beispiel sind:

Anilinomethylen-desoxybenzoin

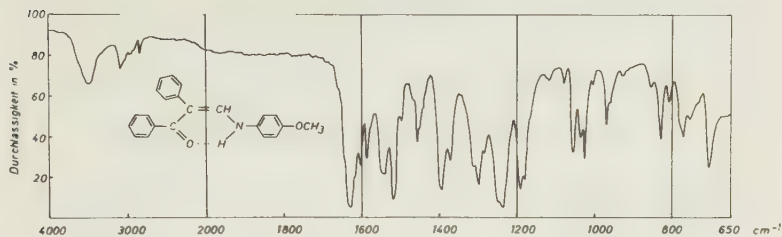
2-Phenyl-3-anilino-acrylophenon

1,2-Diphenyl-3-anilino-propen-(2)-on-(1).

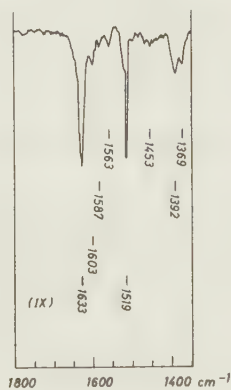
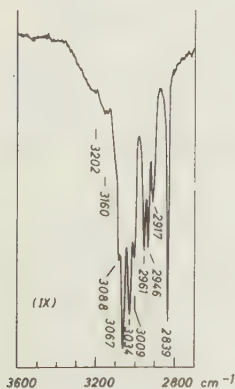
Tabelle 6

$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \quad \text{N} - \text{Ar} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \cdots \text{H} \end{array} $			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelz- punkt °C (Literatur)	Aussehen (umkristallisiert aus)
(VII)	C_6H_5	92° (92-93°) (98)	leuchtend zitronengelbe Nadeln (Cyclohexan)
(VIII)	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	140° -	leuchtend kanarien- gelbe Blättchen (Benzol-Cyclohexan)
(IX)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	135° -	leuchtend gelbe Blätt- chen (Isopropanol)
(X)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	129° -	zitronengelbe Nadeln (Cyclohexan)
(XI)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$	153° -	kräftig zitronengelbe Prismen (Cyclohexan)
(XII)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	216° -	orangefarbene Tafeln (Butylacetat-Anisol)
(XIII)	1-Naphthyl	145° -	leuchtend gelbe mikro- kristalline Nadeln (Cyclohexan)
(XIV)	2-Pyridyl	137° -	grünlichgelbe Nadeln (Isopropanol)
(XV)	2-Pyrimidyl	150° -	blaßgelbe Nadeln (Iso- propanol mit etwas Butylacetat)

3.5.1. Spektren von p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (IX)



IXa) IR-Spektrum von (IX), fest, in KBr



IR-Spektren von (IX) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm

IXb) in CCl_4 $1,2 \cdot 10^{-3}$ molar IXc) in C_2Cl_4 $0,9 \cdot 10^{-3}$ molar
mit Ordinatenvergrößerung aufgenommen

UV-Spektrum von (IX) in Dioxan, $d = 1$ cm, $2,92 \cdot 10^{-5}$ molar

λ_{max} (nm)	242	278	392
ϵ	16.900	16.100	28.100

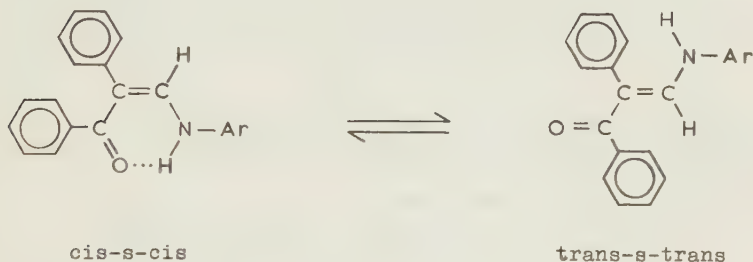
Der Vergleich der IR-Spektren von (III) und (IX) zeigt, daß beide die gleiche Struktur besitzen. In IXc) liegt die Carbonylabsorption mit 1633 cm^{-1} noch tiefer wegen der erweiterten Konjugationsmöglichkeit (s. S. 41 u. Tabelle S. 85), während die Chelatgerüstschwingungen bei etwas höheren Frequenzen auftreten. Die Aromatenbanden sind dagegen unverändert.

In IIIb) und IXb) kommt die Methoxyl-C-H-Bande mit 2839 cm^{-1} gleich; auch der Bereich darüber ist bis 3100 cm^{-1} fast identisch, von kleineren Verschiebungen abgesehen. Dagegen ist die breite Schulter der intramolekularen Wasserstoffbrücke ($3100 - 3400\text{ cm}^{-1}$) bei IXb) etwas stärker gegliedert als bei IIIb) (vgl. dagegen Ib), S. 27).

Aus den Abweichungen der IR-Spektren IXb,c) von IIIb,c) im Bereich zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} und über 3100 cm^{-1} ergibt sich, daß trotz erhöhter Konjugationsmöglichkeit bei (IX) die chelatisierte cis-Form etwas weniger begünstigt ist als bei (III), da sich die beiden Phenylreste an den Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 nicht gleichzeitig koplanar zum Chelat einstellen und mit ihm in Wechselwirkung treten können. Das erleichtert die Isomerisierung von der energetisch günstigsten cis-s-cis-Form in die sterisch günstigste trans-s-trans-Form (s. S. 55).

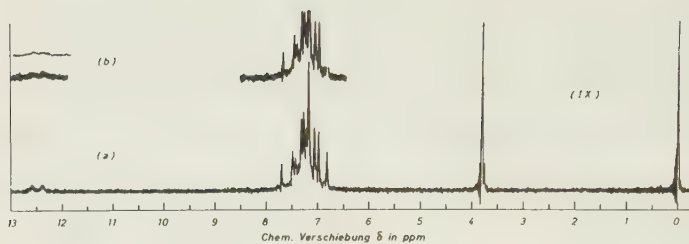
Im UV-Spektrum von (IX) (vgl. 85) ist das langwelligste Maximum gegenüber (III) zwar etwas bathochrom verschoben, zeigt aber eine geringere Intensität. Auch das deutet auf einen Chromophor mit noch ausgedehnterer Konjugationsmög-

lichkeit hin als bei (III), die sich jedoch wegen geringerer Übergangswahrscheinlichkeit infolge sterischer Hinderung nicht voll auswirkt (obwohl vermutlich in Dioxan als polarem Solvens zugleich auch die für die Konjugation günstigere trans-Form vorliegt).



Die NMR-Spektren von (IX) in CDCl_3 , S. 56, zeigen wie IIIa,b), S. 44, nur die cis-Form; die Resonanz des chelatisierten Aminprotons wird bei (IX) ebenso wie bei (III) durch Spin-Spin-Kopplung mit dem α -Vinylproton zum Dublett aufgespalten (12,5 ppm; $J_{\text{NH,CH}} = 12 \text{ Hz}$).

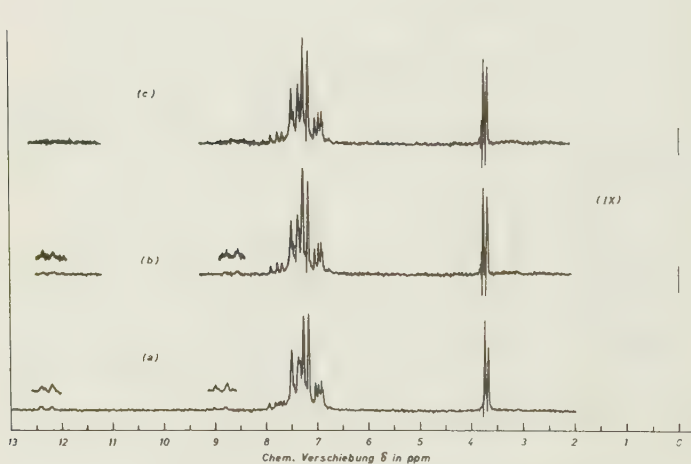
In DMSO dagegen liegt (IX) auch schon bei Raumtemperatur als cis-trans-Gemisch vor, denn neben dem Dublett des cis-Aminprotons erscheint noch das der trans-Form (in IXa) 8,9 ppm, in IXb) 8,65 ppm; $J = 13,5 \text{ Hz}$). Außerdem zeigen die Protonen der Methoxylgruppe zwei Signale (3,68 u. 3,74 ppm). Diese Protonen werden in der cis- und trans-Form verschieden stark abgeschirmt infolge der beträchtlichen Wechselwirkung zwischen dem Chelatsystem und dem N-Arylrest über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs als Konjugationsbrücke (vgl. S. 12 u. 16).



^1H -NMR-Spektren von (IX) in CDCl_3

a) bei Raumtemperatur

b) bei 57°C (darüber vergrößert)



^1H -NMR-Spektren von (IX) in DMSO

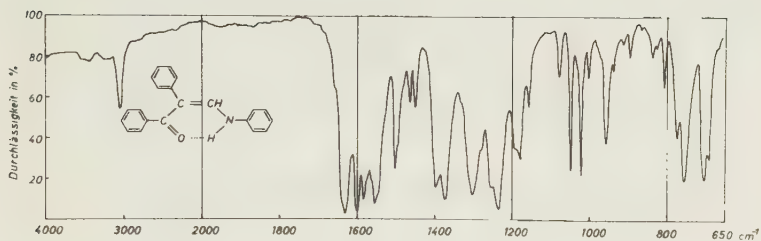
a) bei Raumtemperatur (darüber vergrößert)

b) bei 57°C (darüber vergrößert)

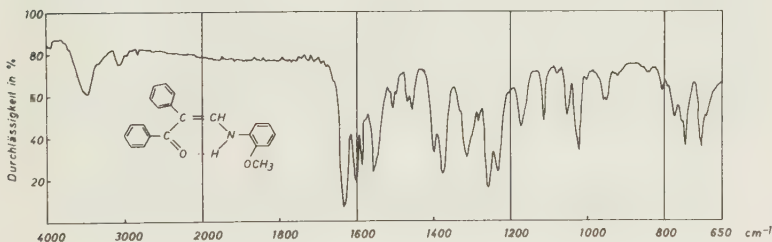
c) bei 70°C

3.5.2. IR-Spektren der N-Aryl-aminomethylen-desoxybenzoine

(VII) - (XV), fest in KBr

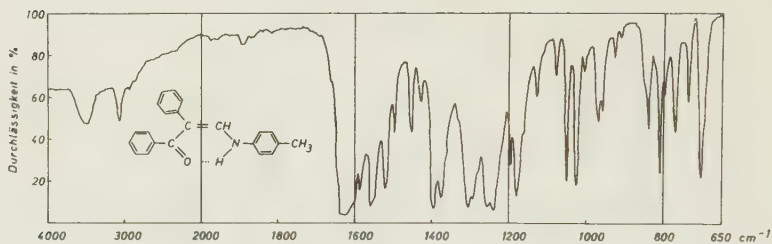


Anilinomethylen-desoxybenzoin (VII)

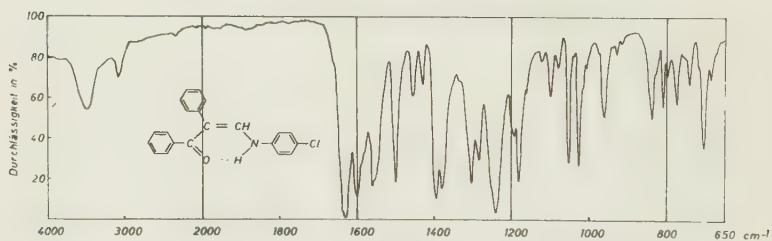


o-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (VIII)

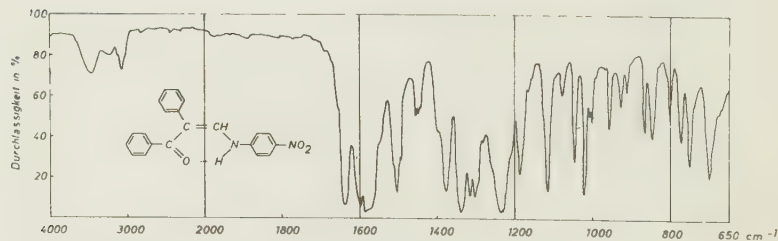
p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (IX) s. S. 53



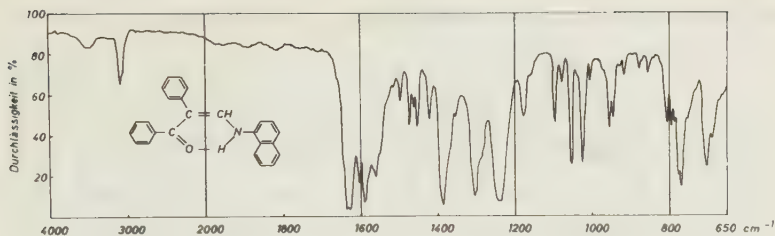
p-Toluidinomethylen-desoxybenzoin (X)



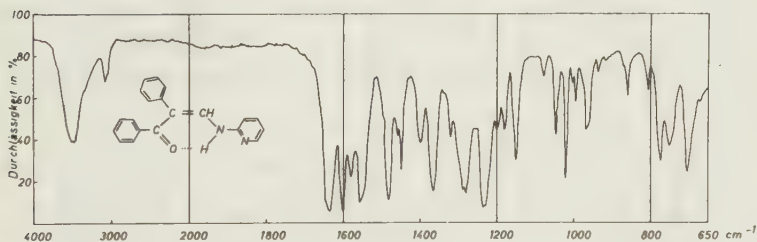
p-Chloranilinomethylen-desoxybenzoin (XI)



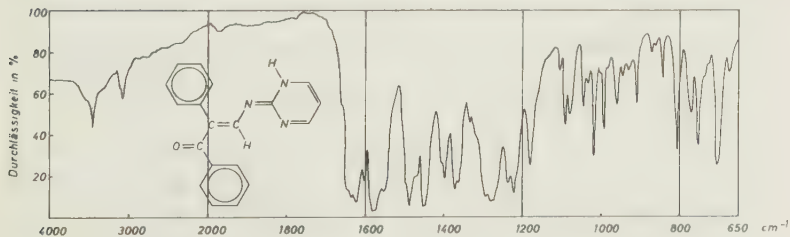
p-Nitranilinomethylen-desoxybenzoin (XII)



N-(1-Naphthyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XIII)

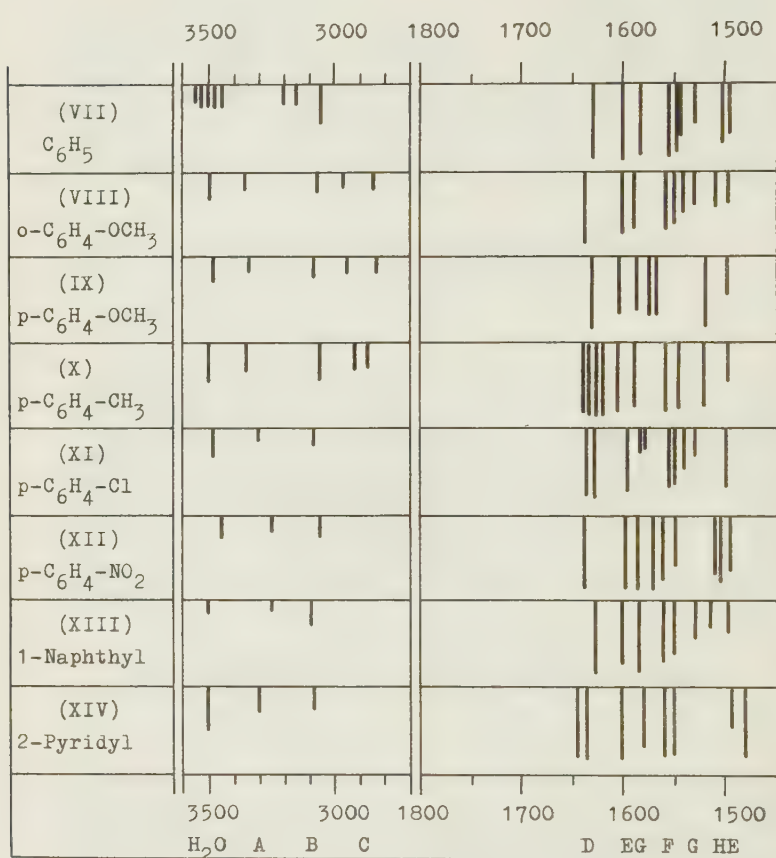


N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XIV)



N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XV)

Graph. Darstellung der wichtigsten IR-Absorptionen der N-Aryl-aminomethylen-desoxybenzoine (VII) - (XIV), fest, in KBr



Bandentyp

- | | |
|--|------------------------------|
| A N-H-Valenz, chelatis. | E C=C-Valenz, aromat. |
| B C-H-Val., olef. u. arom. | F C=C-Val., olef., gekoppelt |
| C C-H-Val., aliph. (-CH ₃) | G Chelatgerüst |
| D C=O-Valenz, gekoppelt | H N-Phenyl, gekoppelt |

Das ursprüngliche Ziel bei der Abwandlung des N-Arylrestes war es, durch Änderung der Elektronendichte an der CH=N-Gruppe der Imidoester deren Reaktionsfähigkeit zu variieren. Auch die Kondensationsprodukte sollten infolge verschiedener Elektronendichte an der Aminogruppe unterschiedliche Reaktivität gegenüber elektrophilen Additionen zeigen (z. B. Bildung von Hydrochloriden, saure Hydrolyse). Der Substituenteneffekt ist jedoch viel kleiner als erwartet, da in allen Fällen starke Konjugation des N-Arylrestes mit dem Chelatsystem über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs stattfindet. Die dabei auftretende Resonanzenergie ist so erheblich, daß ein induktiver oder mesomerer Effekt zusätzlicher Substituenten nur zu kleineren Verschiebungen der IR-Absorptionen führt, ohne die chemische und strukturelle Stabilität wesentlich zu beeinflussen (außer bei (XV), s. S. 63). Daher zeigen die IR-Spektren der Übersicht auf S. 60 das typische Bild eines chelatisierten cis-Enaminketons mit einer breiten N-H-Chelatschulter bei 3150 bis 3350 cm^{-1} und einem System starker Banden zwischen 1480 und 1650 cm^{-1} . Diese Banden werden hervorgerufen durch C=C- (olefin. u. aromat.), C=O-, C-O⁻- und C=N⁺-Valenzschwingungen der verschiedenen mesomeren Strukturen (s. S. 10 u. 14). Da sich Lage, Form und Intensität dieser Banden nicht aus einzelnen Valenzschwingungen erklären lassen und einige von ihnen anomale Lösungsmittelverschiebungen zeigen⁽¹⁸⁾, sind sie als gekoppelte Resonanzen aufzufassen. In Tabelle 7 auf S. 62 sind die auch für andere Enaminketone (fest, in KBr) charakteristischen Banden zwischen 1480 und 1725 cm^{-1} zusammengestellt und zugeordnet.

Tabelle 7: Zuordnung der S. 60 dargestellten Banden 1480 - 1725 cm^{-1} der Enaminoketone (VII) - (XIV) (fest, KBr).

Bande in cm^{-1}	Intensität ⁺)	Zuordnung
1481 - 1498	v	aromat. C=C
1502 - 1520	v	N-Phenyl, gekoppelt
1530 - 1550	v, 1-3 sh	Chelatgerüst
1549 - 1560	s, br	olefin. C=C, gekoppelt
1578 - 1590	s	Chelatgerüst
1596 - 1603	s	aromat. C=C
1620 - 1645	s, br	C=O, gekoppelt, cis
1645 - 1725	s, br	C=O, gekoppelt, trans (s. (XVI), S. 67)

⁺) s, v, w = starke, variable, schwache Intensität
br = breit sh = Schulter

Bei (XII) ist in der breiten Bande 1565 - 1580 cm^{-1} die asymmetrische N=O-Valenzschwingung enthalten.

Die gemeinsame Chelatstruktur der Enaminoketone (VII) - (XIV) ergibt sich neben dem komplexen Bandensystem zwischen 1480 und 1650 cm^{-1} auch aus dem Fehlen einer trans-N-H-Valenzschwingung und aus der breiten N-H-Chelatschulter bei 3150 - 3350 cm^{-1} (im allgemeinen von einer mehr oder weniger starken H_2O -Bande bei 3500 cm^{-1} überlagert: durch verunreinigtes KBr oder aus Luftfeuchtigkeit).

3.5.3. Struktur von N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-desoxy- benzoin (XV)

Nur im IR-Spektrum der N-Pyrimidylverbindung (XV) sind kennzeichnende Abweichungen festzustellen (sie finden sich gleichfalls bei der N-Pyrimidylverbindung (XIX), S. 77). Die breiten und starken Banden bei 1550, 1580 und 1620 - 1645 cm^{-1} beweisen zwar ebenfalls ein System mit ausge-
dehnter Konjugation und starker Kopplung der Schwingungen im Molekül; gegen ein Chelat spricht jedoch die scharfe und intensive Bande bei 3460 cm^{-1} (freie N-H- oder O-H-Valenzschwingung). Zur Diskussion stehen folgende Strukturen:

- 1) Isomerengemisch cis-trans (vgl. (XVI), S.67)
oder reine trans-Form
- 2) Tautomerengemisch: Iminon, Eniminol, Enaminon
oder ein reines Tautomeres
- 3) Gemisch von 1) und 2)
- 4) stärkere Beteiligung polarer Strukturen:



Strukturmöglichkeit 1) scheidet aus, da die gekoppelte C=O-Valenzschwingung nicht, wie für trans-Enaminoketone charakteristisch, über 1650 cm^{-1} liegt, sondern erheblich langwelliger. Zudem ist die Bande 1620 bis 1645 cm^{-1} zu schmal für ein Isomerengemisch. Die unkonjugierte Iminonform 2) läßt sich auch hier nicht vereinbaren mit einer derart langwelligen C=O-Absorption. Gegen 2) und 3) können die auf S. 42 erwähnten und an allen untersuchten Enaminoketonen bewiesenen Argumente angeführt werden:

Sauerstoff hat die höhere Elektronenaffinität und neigt mehr zu Doppelbindungen, während Stickstoff die höhere Protonenaffinität besitzt und Einfachbindungen bevorzugt (89). Hierbei soll zunächst offenbleiben, an welchem der drei guanidinartig angeordneten Stickstoffatome das Proton sitzt.

Allgemein spricht gegen Gemische nach 1), 2) oder 3), daß die Banden relativ schmal und scharf sind. (XV) muß demnach in einer einzigen definierten Struktur vorliegen. Eine Resonanzstabilisierung des konjugierten Systems unter Beteiligung polarer mesomerer Formen im Sinne von 4) ist theoretisch zu erwarten und auch aus den Schultern beiderseits der freien NH-Valenzschwingung 3460 cm^{-1} und aus der selbst für Enaminoketone sehr langwelligen gekoppelten Carbonylabsorption $1620 - 1645\text{ cm}^{-1}$ zu entnehmen. Auch durch stärkere Beteiligung polarer Strukturen nach 4) lassen sich jedoch die Abweichungen des IR-Spektrums von (XV) nicht erklären:

Nimmt man in 4a) eine durch den Pyrimidylrest verstärkte Positivierung des Aminstickstoffs an, so wird dadurch das Aminoproton noch weiter chelatisiert. Außerdem übernimmt dann nach 4b) der Pyrimidinring mesomer die negative Teil-
ladung der Carbonylgruppe und erhöht wieder deren Doppel-
bindungscharakter. Weder 4a) noch 4b) lassen sich jedoch
mit dem IR-Spektrum von (XV) vereinbaren. Auch das Tauto-
meriegleichgewicht 4c) scheidet aus, da die Banden von
(XV) zu schmal sind für ein Gemisch verschiedener Struk-
turen dieser Art.

Nach dem Ausschluß der Eniminolstruktur und der cis- und
trans-Formen eines Enaminoketons kann das Aminoproton mit
der Valenzabsorption 3460 cm^{-1} nur an einen heterocycli-
schen Stickstoff des Pyrimidinrings gebunden sein:



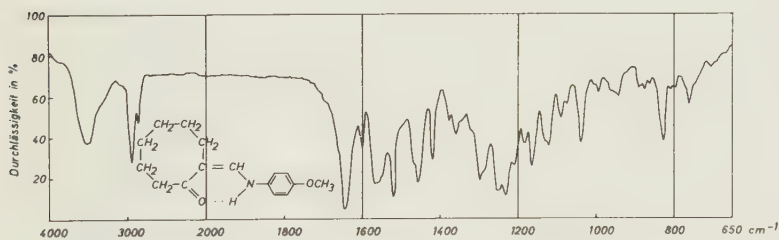
Dieser Struktur entspricht sowohl die durch erweiterte
Konjugation noch langwelligere und auch hier stark gekop-
pelte Carbonylabsorption, als auch die freie N-H-Valenz-
schwingung bei 3460 cm^{-1} mit kurz- und langwelligen Schul-
tern durch schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken und
dipolare Resonanzhybride.

Die abweichende Struktur der N-Pyrimidylverbindungen (XV) und (XIX) (S. 77) ist nicht nur aus der sehr langwelligen C=O- und der freien N-H-Valenzschwingung ersichtlich, sondern auch aus dem Fehlen der Gerüstschwingungen typischer Enaminoketone. Dafür tritt in (XV) bei 1550 cm^{-1} eine intensive Bande auf, und bei 1578 cm^{-1} eine noch stärkere. (XIX) hat dagegen nur eine einzige, sehr intensive Bande bei 1570 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1560 cm^{-1} .

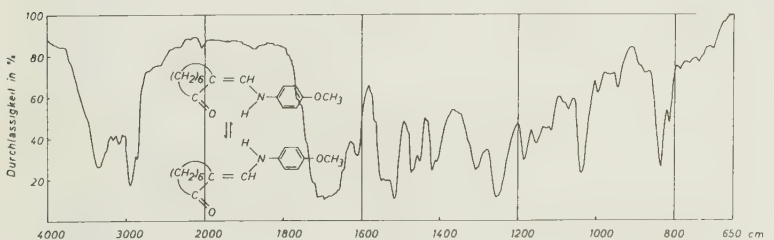
Zwar erscheinen die kernsubstituierten Strukturen zunächst energetisch ungünstiger, da der Pyrimidinring seinen aromatischen Charakter teilweise aufgibt. Die nicht-aromatische Form wird jedoch stabilisiert durch die noch erweiterte Konjugation und durch die mesomere Beteiligung der dipolaren Form. Dazu kommt, daß die kernsubstituierte all-trans-Form sterisch günstiger ist als das chelatisierte cis-s-cis-Enaminoketon. Vielmehr ist anzunehmen, daß das Chelat bei (XV) auch energetisch instabil ist, da der induktive und mesomere Effekt des Pyrimidylrestes die Elektronendichte am exocyclischen Stickstoff noch mehr verringert als bei 2-Aminopyrimidin, von welchem bekannt ist (90), daß es bei der Salzbildung das erste Säureproton nicht am stark positivierten exocyclischen Stickstoff addiert, sondern an einem Ringstickstoff als dem Ort größter Elektrodendichte. Die N-Pyridylverbindung (XIV) besitzt dagegen die gleiche cis-s-cis-Enaminoketonstruktur wie die N-Arylaminomethylenverbindungen (VII) - (XIII), da induktiver und mesomerer Effekt des Pyridinringes noch nicht ausreichen, das kernsubstituierte Tautomere zu stabilisieren.

3.6. Umsetzung von Cyclooctanon mit Imidoestern; (XVI)

Cyclooctanon kondensiert mit Imidoestern in Gegenwart von Natriumamid oder Kalium sehr glatt. Das entstehende Enaminoketon ist auch in unpolaren Solventien gut löslich; die Ausbeute beträgt daher nur 61 % d. Th. infolge von Verlusten beim Aufarbeiten. 2-(p-Anisidinomethylen)-cyclooctanon bildet gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 85 - 86° C (aus Isopropanol-Wasser) und isomerisiert sich bei mehrtägigem Stehen spontan zu einem halbfesten cis-trans-Gemisch, das beim Umkristallisieren die ursprüngliche cis-Form ergibt.



XVIa) IR-Spektrum von (XVI), cis-Form, fest, in KBr



XVIb) IR-Spektrum von (XVI), cis-trans-Gem., fest, in KBr

Das IR-Spektrum XVIa) zeigt das bereits von (III) (s. S. 41) und (VII) - (XIV) (S. 57 - 59) bekannte typische Bild eines chelatisierten cis-Enaminoketons (fest, in KBr). Die Carbonylabsorption ist auch hier mit der C=C-Valenzschwingung gekoppelt, tritt jedoch wegen der beiderseitigen aliphatischen Substitution, d. h. wegen verringerter Konjugationsmöglichkeit, mit 1648 cm^{-1} kurzwelliger auf. Charakteristisch sind auch Lage und Form der gekoppelten C=C-Valenzschwingung bei 1560 cm^{-1} , die mit den Chelatgerüstschwingungen 1570 und 1555 cm^{-1} (Schulter) einen Komplex bildet, und die Bande bei 1520 cm^{-1} (vgl. S. 62). Auch an der durch Wasserstoffbrücken des Aminprotons verursachten Schulter bei $3150 - 3350\text{ cm}^{-1}$ und dem Fehlen einer freien trans-N-H-Valenzschwingung gibt sich die Chelatstruktur zu erkennen.

Diesen Absorptionen überlagert sind in XVIb) die Banden der trans-Form, weshalb das Spektrum XVIb) bandenreicher ist. Die C=O-, C-O[⊖]-, C=C- und C=N[⊕]-Valenzschwingungen erstrecken sich hier in einem breiten Komplex mit mehreren Schultern von 1645 bis 1725 cm^{-1} , was auf eine weitgehende Entkopplung in der trans-Form durch den +I-Effekt der Alkylsubstituenten schließen läßt. Die trans-N-H-Valenzschwingung bildet eine sehr starke Bande bei 3350 cm^{-1} , verbreitert durch intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallgitter. Daneben erscheinen zwei schwächere Banden von N-H-Valenzschwingungen bei 3090 und 3170 cm^{-1} .

Auch bei 2-Anilinomethylen-cyclohexanon tritt cis-trans-

Isomerie auf (55). Ein Arylrest am Stickstoff genügt also nicht zur Stabilisierung der cis-Form, vielmehr hat auch die Natur der Substituenten neben der Carbonylgruppe Einfluß auf die Lage des Isomerie-Gleichgewichts. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die bereits bekannten bzw. in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substituenteneinflüsse auf die cis-trans-Isomerie einer Reihe von Enaminoketonen.

Tabelle 8

$R_1-CO-CR_2=CH-NH-R_3$			
R_1	R_2	R_3	bevorzugte Isomere (Literatur)
a) Alkyl	H	H; Alkyl	cis-trans ^(18,44,77)
b) Alkyl	H	Aryl	cis-trans ^(22b)
c) Aryl	H	H; Alkyl	cis-trans ^(10,79)
d) Aryl	H	Aryl	cis ^(22b,++)
e) Alkyl	Alkyl	H; Alkyl	cis-trans ^(44,55,77)
f) Alkyl	Alkyl	Aryl	cis-trans ^(55,++)
g) Alkyl	Aryl	H; Alkyl	(+)
h) Alkyl	Aryl ⁽⁺⁺⁺⁾	Aryl	cis ⁽⁺⁺⁾
i) Aryl	Alkyl	H; Alkyl	(+)
k) Aryl	Aryl	H; Alkyl	(+)
l) Aryl	Aryl	Aryl	cis ⁽⁺⁺⁾

(+) nicht untersucht (++) diese Arbeit (+++) statt

Aryl kann auch Acyl oder Carbalkoxyl stehen

Die in Tabelle 8 gegebene Übersicht ist jedoch nur schematisch. Tatsächlich wird innerhalb der angeführten Verbindungsreihen das Isomerenverhältnis differenziert durch die Substituenten (außerdem hängt es ab von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur). So wird im Fall a) die cis-Form mehr begünstigt beim Übergang von $-\text{NH}_2$ zu $-\text{NH-alkyl}$ (18,44) und von $-\text{NH-Methyl}$ zu $-\text{NH-Benzyl}$ (77). Umgekehrt nimmt der Anteil des trans-Isomeren zu, wenn als R_2 CH_3 statt H steht (77).

Ersetzt man den olefinischen Wasserstoff neben der Aminogruppe durch einen Alkylrest R_4 , so sind in der cis-s-cis-Form (vgl. S. 55) sterische Wechselwirkungen von R_4 mit den Substituenten R_2 und R_3 zu erwarten, die zu einer vermehrten trans-Isomerisierung führen. DABROWSKI und DABROWSKA (18) weisen jedoch darauf hin, daß in der trans-s-trans-Form eine sterische Wechselwirkung von R_4 mit R_1 auftritt, die diese Form im Stuart-Briegleb-Modell leicht verdrillt, während das cis-s-cis-Isomere völlig plan ist.

Wie bereits auf S. 69 erwähnt, genügt ein Arylrest am Stickstoff von Enaminoketonen nicht zur Stabilisierung der Chelatstruktur. Vielmehr ist als Substituent R_1 oder R_2 neben der Carbonylfunktion noch ein Rest mit $-\text{I-/-M-}$ oder $-\text{I-/+M-}$ Effekt erforderlich (Aryl-, Acyl- oder Carboalkoxygruppe). Substituenten mit $+\text{I-}$ Effekt (Alkylreste) verringern dagegen die Konjugations- und Stabilisierungsmöglichkeit des Chelatsystems, bewirken eine teilweise

Entkopplung der $C=O$ - bzw. $C-O^{\ominus}$ -, $C=C$ - und $C-N$ - bzw. $C=N^{\oplus}$ - Bindungen und machen dadurch das trans-Isomere energetisch etwa gleichwertig mit der cis-Form.

Bei den nicht chelatisierbaren N-tert.-Enaminoketonen herrscht dagegen die trans-Form vor (55).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Lage des Isomeriegleichgewichts bei Enaminoketonen von sterischen, induktiven und mesomeren Eigenschaften der Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 bestimmt wird.

3.7. Umsetzung von Campher mit Imidoestern

Campher ist wie Cyclooctanon ein cycloaliphatisches Keton und erfüllt mit der $CO-CH_2$ -Gruppierung die Claisen'sche Bedingung für Kondensierbarkeit. Mit Ameisenester gibt er die Hydroxymethylenverbindung (100). Mit Imidoestern liefert Campher bei der Kondensation unter verschiedenen Bedingungen ein braunes Öl, das sich weder durch Destillation noch auf nassem Weg reinigen läßt. Auch eine Isolierung des erwarteten Enaminoketons über den Kupferkomplex gelingt nicht, obwohl die bei Zusatz alkoholischer Kupfer(II)acetatlösung zum Rohprodukt auftretende, intensiv braune Farbe andeutet, daß Esterkondensation zum Enaminoketon stattgefunden hat (vgl. S. 155).

3.8. Umsetzung von Phenylaceton mit Imidoestern

(XVII) - (XIX)

Phenylaceton (Synonym Benzylmethylketon) weist die gleiche Gruppierung $C_6H_5-CH_2-CO-$ auf wie Desoxybenzoin. Wie dieses ist es auch mit Imidoestern bereits in Gegenwart von Trialkylaminen kondensierbar; bei N-Pyridyl- und N-Pyrimidyl-imidoester ist keine Hilfsbase erforderlich, da sie selbst ausreichend basisch sind, um gegenüber Phenylaceton als Protonenacceptoren zu wirken. Allgemein erfolgt jedoch bei Phenylaceton die Kondensation erheblich langsamer, und die Ausbeuten liegen um 20 - 30 % niedriger als bei Desoxybenzoin, da die Methylengruppe durch den Acetylrest nicht so stark aktiviert wird wie durch den Benzoylrest. Offensichtlich ist bei Phenylaceton die Grenze der Kondensierbarkeit in Gegenwart schwacher Hilfsbasen erreicht (vgl. S. 78 - 83).

Tabelle 9, S. 73, zeigt die aus Phenylaceton mit Imidoestern dargestellten Enaminoketone. Korrekte Bezeichnungen für (XVII) als Beispiel sind:

p-Anisidinomethylen-phenylaceton

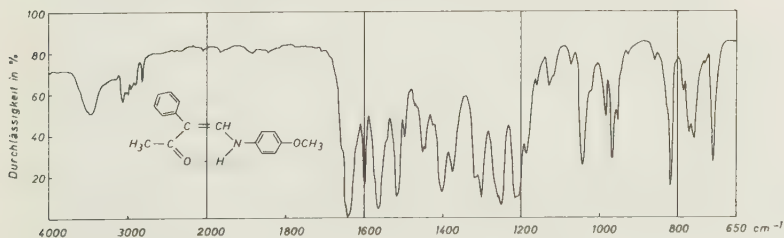
3-Phenyl-4-(p-anisidino)-buten-(3)-on-(2)

In der Literatur finden sich keine Angaben über Aminomethylen-phenylacetone.

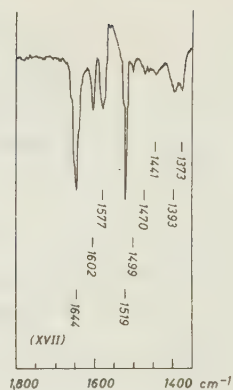
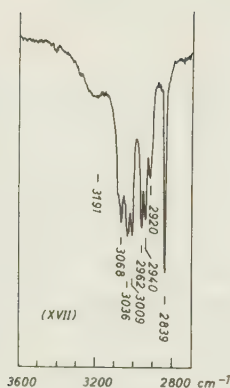
Tabelle 9

$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{N}-\text{Ar} \end{array} \\ \diagup \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H} \end{array} $			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelz- punkt °C	Aussehen (umkristallisiert aus)
(XVII)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	95°	intensiv gelbe Blätt- chen (Isopropanol)
(XVIII)	2-Pyridyl	121°	schwefelgelbe Tafeln (Isopropanol)
(XIX)	2-Pyrimidyl	145°	blaß-gelblichweiße Na- deln (Benzol-Cyclohexan)

3.8.1. Spektren von p-Anisidinomethylen-phenylacetone (XVII)



XVIIa) IR-Spektrum von (XVII), fest, in KBr



IR-Spektrum von (XVII) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm
 XVIIb) in CCl_4 $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol. XVIIc) in C_2Cl_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ m.
 mit Ordinatenstreckung aufgenommen

UV-Spektrum von (XVII) in Dioxan, $d = 1$ cm, $3,75 \cdot 10^{-5}$ mol.

λ_{max} (nm)	235	268	315	362
ϵ	11.200	11.500	10.700	33.900

Aus den IR-Spektren ist zu entnehmen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit (XVII) sowohl fest in KBr, wie in unpolaren Solventien gelöst, als chelatisiertes cis-Enaminoketon vorliegt: trans-NH-Valenzschwingung (scharfe Bande zwischen 3300 und 3500 cm^{-1}) und trans-C=O-Valenzschwingung (über 1650 cm^{-1}) fehlen. Die gekoppelte cis-C=O-Valenzschwingung liegt in XVIIa) mit 1640 cm^{-1} wegen des +I-Effektes der

Methylgruppe auf die Konjugation kurzwelliger als bei den 1-Aryl- und 1,3-Diaryl-enaminoketonen. Nur bei dem 1,3-di-alkylierten p-Anisidinomethylen-cyclooctanon (XVI) erscheint die Carbonylabsorption auch in der chelatisierten cis-Form (fest, in KBr) mit 1648 cm^{-1} noch etwas kurzwelliger (eine Zusammenfassung der wichtigsten Banden der dargestellten Enaminoketone folgt auf S. 84).

Die breite Schulter der intramolekular assoziierten N-H-Valenz $3100 - 3400\text{ cm}^{-1}$ ist in XVIIb) noch etwas stärker ausgeprägt als in IXb) (s. S. 53), da außer der sterischen Wechselwirkung der Methylgruppe mit dem benachbarten Phenylrest auch ihr +I-Effekt die Chelatstabilität verringert. Trotzdem hindert die Methylgruppe den Phenylrest nicht daran, sich koplanar zum Chelatsystem einzustellen, so daß die cis-s-cis-Form immer noch energieärmer ist als das sterisch günstigste trans-Isomere.

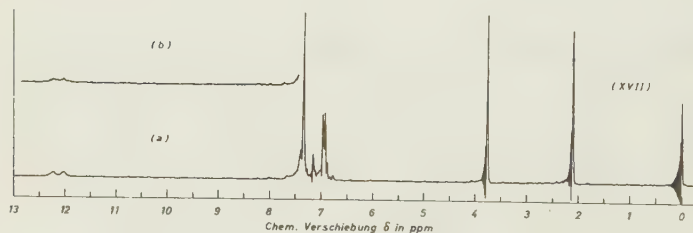
Im UV-Spektrum von (XVII) zeigt sich ein mit (III) und (IX) (S. 41 u. 53) vergleichbares, ausgedehntes Konjugationssystem. Das langwelligste Maximum ist sehr intensiv (vgl. Tab. 10, S. 76), entsprechend einer großen Elektronen-Übergangswahrscheinlichkeit. Eine Beteiligung der trans-Form (durch Solvenseffekt oder Photoisomerisierung entstanden) kann hierbei nicht ausgeschlossen werden.

Wegen des +I-Effekts der Methylgruppe ist das langwelligste Maximum bei (XVII) weniger stark bathochrom verschoben als bei (III) und (IX) (vgl. auch Enamino- β -diketone, S. 105, und Enamino- β -ketoester, S. 112).

Tabelle 10: Langwelligste Maxima der UV-Absorptionen von Enaminoketonen ⁺):

	(III)	(IX)	(XVII)
λ_{max} (nm)	381	392	362
ϵ	31.600	28.100	33.900

⁺) Neben den sehr intensiven Hauptmaxima können Absorptionen mit ϵ -Werten unter 1.000 nicht mehr registriert werden; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß noch langwelligere Banden existieren, die infolge zu geringer Intensität bei den angewendeten Verdünnungen (etwa 10^{-5} molar) nicht meßbar sind.



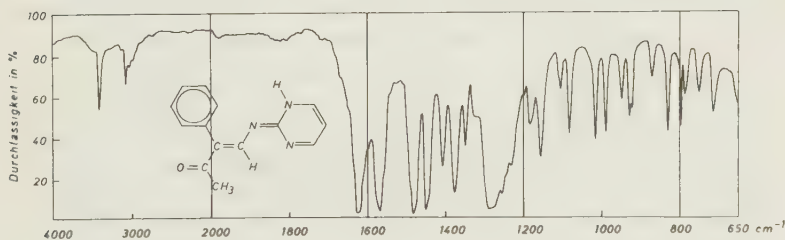
¹H-NMR-Spektrum von (XVII) in CDCl₃

a) bei Raumtemperatur

b) bei 57° C

Die sterisch und induktiv bedingte Verringerung der Chelatstabilität bei p-Anisidinomethylen-phenylacetone (XVII) ist besonders klar im NMR-Spektrum zu erkennen: Bereits in Deuterochloroform und bei Raumtemperatur erscheint neben dem cis-NH-Dublett 12,15 ppm ($J_{\text{NH,CH}} = 12 \text{ Hz}$) bei höherem Feld und mit sehr geringer Intensität das Dublett des trans-NH-Protons 8,1 ppm ($J_{\text{NH,CH}} = 13,5 \text{ Hz}$).

3.8.2. Struktur von N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-phenylacetone (XIX)



IR-Spektrum von (XIX), fest, in KBr

Die strukturelle Sonderstellung der N-Pyrimidylverbindungen (XV) und (XIX) wurde bereits S. 63 - 66 eingehend besprochen: Bei beiden sitzt der Aminowasserstoff an einem der heterocyclischen Stickstoffatome. Der Grund für den Platzwechsel des Aminoprotons unter Aufgabe der Chelatstruktur ist außer der Konjugationserweiterung und dem Wegfall der sterischen Hinderung darin zu suchen, daß der

Pyrimidinring seine Elektronendichte auf Kosten des exocyclischen Stickstoffs so weit erhöht, daß das Aminoproton von diesem stark positivierten Stickstoff übergeht zu dem einen der beiden mit der größten Elektronendichte.

(XIX) besitzt eine scharfe, starke Bande der freien N-H-Valenzschwingung bei 3420 cm^{-1} ((XV): 3450 cm^{-1}) und eine schmale, intensive Bande der gekoppelten C=O-Valenzschwingung $1620 - 1630\text{ cm}^{-1}$. Die verschiedene Breite dieser C=O-Bande bei (XV) und (XIX) rührt möglicherweise von unterschiedlicher Stabilität der konformeren Formen. Daß ein System mit noch ausgedehnterer Konjugation als bei typischen Enaminoketonen vorliegt, ergibt sich aus dem Vergleich der Carbonylbanden von (XV) und (XIX) mit (XVI) (s. S. 67), dessen C=O-Absorption sich im cis-trans-Isomergemisch infolge weitgehender Entkopplung in der trans-Form von 1650 bis 1725 cm^{-1} erstreckt. Die Chelatgerüstschwingungen fehlen, ebenso wie bei (XV), auch bei (XIX), das nur bei 1570 cm^{-1} die gekoppelte olefinische C=C-Valenzschwingung zeigt.

3.8.3. Einfluß von N-Arylsubstituenten auf Imidoester und deren Kondensationsprodukte

Phenylaceton ist erheblich weniger acid als Desoxybenzoin (vgl. S. 72). Es steht an der Grenze der Kondensierbarkeit mit Imidoestern in Gegenwart schwacher Hilfsbasen, so daß

sich Veränderungen am N-Arylrest der Imidoester bereits stark in den erforderlichen Reaktionsbedingungen und erzielbaren Ausbeuten niederschlagen. Der Gedanke liegt nahe, aus Reaktionsbedingungen und Ausbeuten Rückschlüsse zu ziehen auf Reaktivität der Imidoester und Bildungstendenz der einzelnen Enaminoketone. Zwischen den Substituenteneffekten der Amine, Imidoester und Kondensationsprodukte von Imidoestern besteht jedoch nicht der erwartete Zusammenhang; so wächst z. B. die Reaktivität eines Imidoesters nicht mit zunehmender Basizität des zugrundeliegenden Amins. Es gibt mehrere Gründe dafür, daß die Variation der Substituenten sich bei Aminen, Imidoestern und Kondensationsprodukten der Imidoester verschieden auswirkt:

- a) Zunächst muß unterschieden werden zwischen sterischer, induktiver und mesomerer Art von Substituenteneffekten. Diese einzelnen Komponenten des Substituenteneinflusses können einander entgegengesetzt wirken. Sie besitzen unterschiedliches Gewicht bei so verschiedenen Verbindungsklassen wie Aminen, Imidoestern und Enaminoverbindungen; z. B. wirkt sich ein -M-Effekt bei den untersuchten N-Aryl-enaminoverbindungen infolge ihrer besonderen strukturellen Eigenschaften (vgl. Tab. 2, S. 15 u. Strukturschemata S. 16 u. 91) anders aus als bei einem Amin oder Imidoester. Jedenfalls werden die Vergleichsmöglichkeiten der Imidoester mit ihren Kondensationsprodukten durch die verschiedene Struktur dieser beiden Verbindungsklassen sehr stark eingeschränkt.

Dazu kommt, daß jeder N-Arylrest durch seinen -I- und +M-Effekt einen starken Einfluß auf Struktur und Stabilität einer Enaminoverbindung ausübt. Abwandlungen des N-Arylrestes verändern diesen Einfluß sehr wenig. Auch die besondere Struktur der N-Pyrimidylverbindungen (XV) und (XIX) bedeutet keine grundsätzliche Abweichung von dem auf S. 16 beschriebenen Bauprinzip (Elektronendonator - Konjugationsbrücke - Elektronenacceptor), sondern nur vom Chelat zugunsten eines noch ausgedehnteren Konjugationssystems.

- b) Substituenten verändern durch sterische, induktive und mesomere Wechselwirkungen die Basenstärke und Reaktionsfähigkeit von Aminen ⁽¹⁰¹⁾. Auch bei Imidoestern ist ein entsprechender Einfluß von Substituenten auf die Basizität anzunehmen. Die Basenstärke der Imidoester bestimmt jedoch nicht deren Kondensierbarkeit, sondern nur die Bildungstendenz des reversibel entstehenden Primäradduktes (s. S. 141), während die Geschwindigkeit des irreversiblen Kondensationsschrittes, d. h. die Eliminierungsgeschwindigkeit von ROH, gesteuert wird von den I- und M-Effekten der Substituenten im Addukt, und nicht von der Basizität der Imidoester, auch wenn diese zugleich auch als Hilfsbase auftreten. Eine Ausnahme bilden die N-Pyridyl- und N-Pyrimidyl-imidoester (10) und (11) (vgl. Tab. 1, S. 3); bei ihnen nehmen mit wachsendem -I- und -M-Effekt Basizität und Kondensierbarkeit in gleicher Weise zu.

- c) Die Ausbeuten an Imidoestern bei ihrer Gewinnung aus Aminen geben keinen Hinweis auf die Reaktivität dieser Imidoester, da die Darstellung säurekatalysiert ist, die Esterkondensation dagegen basenkatalysiert.
- d) Auch die Ausbeuten bei der Kondensation der Imidoester mit CH-aciden Verbindungen hängen nicht nur von der Reaktivität der Imidoester und der Bildungstendenz der Kondensationsprodukte ab. Sie werden vielmehr beeinflusst durch die thermische Stabilität der Kondensationskomponenten (z. B. Chapman-Umlagerung, s. S. 8) und durch Kristallisations- und Löslichkeitseigenschaften der Kondensationsprodukte (z. B. ihre Löslichkeit in teerartigen Nebenprodukten).

Aus den unter c) und d) genannten Gründen stehen die Ausbeuten an Imidoestern und ihren Kondensationsprodukten weder in einem Zusammenhang miteinander, noch lassen sich aus den Ausbeuten Substituenteneinflüsse direkt entnehmen. Beweisbar ist ein Substituenteneffekt auf diesem Weg vielmehr nur dann, wenn ein beliebiger Imidoester (X) mit einer Methylenkomponente kondensierbar ist, ein vergleichbarer Imidoester (Y) dagegen aus sterischen, induktiven oder mesomeren Gründen erheblich schlechter oder gar nicht. Bei zusammenfassender Betrachtung aller Kondensationsreaktionen CH-acider Verbindungen mit N-Aryl-imidoestern zeigt sich allerdings, daß keine großen Unterschiede innerhalb der untersuchten Imidoester bestehen. Zum gleichen Ergeb-

nis führt die Untersuchung von Struktur und Stabilität der Kondensationsprodukte. Im Vergleich mit den Basizitätsunterschieden bei den zugrundeliegenden Arylaminen ist die Übereinstimmung innerhalb der Imidoester bzw. der Kondensationsprodukte überraschend groß. Der Grund für die geringen Unterschiede wurde bereits besprochen (s. S. 12 - 14, 43, 47; vgl. S. 68, 130, 138):

Die Basizität der Arylamine wird ziemlich stark beeinflusst durch den induktiven Effekt zusätzlicher Substituenten am Arylrest. Bei den in Tab. 2, S. 15, zusammengefaßten N-Aryl-enaminoverbindungen überwiegt dagegen der mesomere Effekt des Arylrestes, da das konjugierte System viel ausgedehnter ist; zusätzliche Substituenten besitzen keine große Wirkung auf Bildungstendenz, Struktur und Stabilität der Kondensationsprodukte, abgesehen von folgenden Ausnahmen:

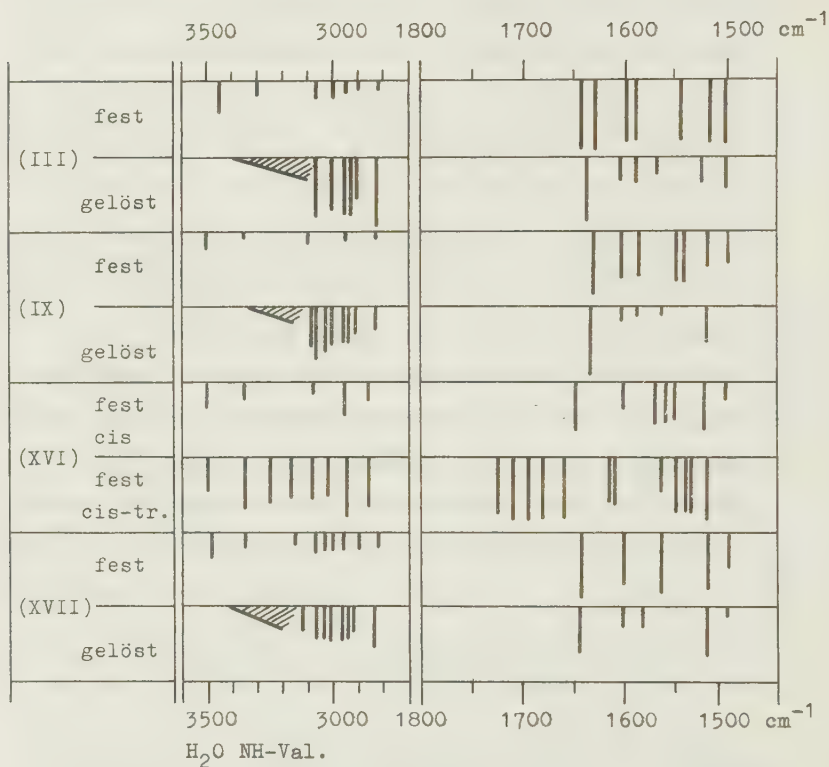
- a) Der Imidoester (2) (mit o-Methoxylgruppe, s. S. 3) ist zwar mit Desoxybenzoin, nicht aber mit Phenylaceton kondensierbar, während der Imidoester (3) (mit p-Methoxylgruppe) mit beiden Methylenkomponenten gut reagiert. Wahrscheinlich hemmt der +I-Effekt der o-ständigen Methoxylgruppe die ROH-Abspaltung aus dem Addukt.
- b) Heterocyclisch gebundener Stickstoff steht in Wechselwirkung mit dem exocyclischen (s. S. 63 u. 77). Bei N-Pyridylverbindungen fällt dieser Effekt noch nicht ins Gewicht, während er bei N-Pyrimidylsubstitution strukturbestimmend ist.

- c) Sterische Hinderung tritt erst bei o,o'-Disubstitution mit sperrigen Liganden auf, während sich bei einem voluminösen o-Substituenten der N-Arylrest noch koplanar zum konjugierten System (z. B. Chelat) einstellen kann. N-(2,6-Dichlorphenyl)-formimidoäthylester ist wegen sterischer Hinderung mit keiner CH-aciden Verbindung kondensierbar; er entsteht jedoch in guter Ausbeute nach dem allgemeinen Verfahren (s. S. 169) aus Arylamin und Orthoameisensäuretriäthylester unter Säurekatalyse.
- d) Noch nicht geklärt ist, warum bei der Kondensation der Imidoester (6), (7) und (9) ($\text{Ar} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$, $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$, 1-Naphthyl) unter bestimmten Voraussetzungen sehr viel Amidin anfällt, das die Aufarbeitung erschwert. Die Darstellung dieser Imidoester erfolgt dagegen mit guten Ausbeuten. Das Amidin entsteht wahrscheinlich nicht durch Hydrolyse nicht umgesetzten Imidoesters beim Aufarbeiten, sondern durch Reaktion des Imidoesters mit dem bei der Kondensation abgespaltenen Alkohol.

3.9. Auswertung der IR-Spektren der Enaminoketone (III), (IX), (XVI) u. (XVII)

In Tabelle 8, S. 69, ist die strukturelle Abhängigkeit der Enaminoketone $\text{R}_1\text{-CO-C(R}_2\text{)=CH-NH-R}_3$ von der Natur der Reste R_1 , R_2 und R_3 schematisch wiedergegeben. S. 61 wird der

Graphische Darstellung der wichtigsten IR-Absorptionen der N-(p-Methoxyphenyl)-enaminoketone (III), (IX), (XV), (XVII)



Enaminoketone $R_1\text{-CO-C}(R_2)=\text{CH-NHR}_3$ $R_3 = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$			
Verbindung	R_1	R_2	Besprechung
(III)	C_6H_5	H	S. 42
(IX)	C_6H_5	C_6H_5	S. 54
(XVI)	Cyclooctanon		S. 68
(XVII)	CH_3	C_6H_5	S. 74

Tab. 11: Zuordnung der IR-Absorptionen der Enaminoketone (III), (IX) und (XVII) in verdünnter Lösung (10^{-3} molar)

Bande in cm^{-1}			Zuordnung ⁺)
(III)	(IX)	(XVII)	
1500	-	1499	aromat. C=C
1523	1519	1519	N-Phenyl, gekoppelt
1568	1563	1577	olef. C=C, gekoppelt
1588	1587	-	Chelatgerüst
1603	1603	1602	aromat. C=C
1637	1633	1644	C=O, gekoppelt
2839	2839	2839	$\left. \begin{array}{l} \text{CH-Valenz in } -\text{OCH}_3 \\ \text{olefin. und aromat.} \\ \text{CH-Valenz, teil-} \\ \text{weise überlagert} \\ \text{von assoz. NH-Valenz} \\ (3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}) \end{array} \right\}$
2920	2917	2918	
2940	2946	2940	
2962	2961	2960	
3009	3009	3009	
3036	3034	-	
3068	3067	3071	
-	3088	-	
-	3160	3137	
3191	3202	3215	

⁺) Die Bande bei etwa 1570 cm^{-1} (1550 cm^{-1} fest, in KBr) wird allgemein (44,56,58,62) der gekoppelten olefinischen C=C-Gruppe zugeschrieben, die bei etwa 1640 cm^{-1} der gekoppelten C=O-Gruppe (Zuordnung der in KBr aufgenommenen IR-Absorptionen vgl. Tab. 7, S. 62)

Einfluß des Restes $R_3 = \text{Aryl}$ bei gleichem R_1 und R_2 ($R_1 = R_2 = \text{Phenyl}$) untersucht, mit dem Ergebnis, daß hierbei in allen Fällen (fest, in KBr) ein chelatisiertes cis-s-cis-Enaminoketon vorliegt. S. 69 wird in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Arbeitskreise auf die sterische und elektronische Wechselwirkung der Reste R_1 , R_2 und R_3 hingewiesen. Demnach ist die cis-s-cis-Struktur nur dann stark bevorzugt, wenn $R_3 = \text{Aryl}$ und R_1 und/oder $R_2 = \text{Aryl}$ oder Acyl sind. Zu berücksichtigen ist dabei, daß in polaren Solventien, z. B. Dimethylsulfoxid, der trans-Anteil höher ist als in unpolaren, z. B. Tetrachlorkohlenstoff. R_1 oder $R_2 = \text{Alkyl}$ verringert dagegen durch +I-Effekt und sterische Hinderung die Chelatstabilität. Bei $R_3 = \text{Alkyl}$ ist dieser Einfluß erheblich, bei $R_3 = \text{Aryl}$ schwächer, aber doch gut nachweisbar. Eine Beteiligung der trans-Form kann ausgeschlossen werden, wenn weder im IR-Spektrum eine freie NH-Valenzschwingung als scharfe Bande bei 3400 cm^{-1} oder kurzwelliger erscheint, noch im NMR-Spektrum bei etwa 8 ppm das Dublett des unchelatisierten NH-Protons. Eine Schwächung der Chelatstabilität ist zu erkennen an einer stärkeren Gliederung der breiten assoz. cis-N-H-Absorption $3150 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ in verdünnter Lösung (z. B. (XVII)). Außerordentlich stabil ist das Chelat bei (III) ($R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$). In (IX) ($R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$) behindern sich R_1 und R_2 gegenseitig, wodurch der Übergang in die trans-s-trans-Form bereits etwas erleichtert wird (stärkere Gliederung des NH-Chelatrückens im IR), aber am

Grundzustand nicht beteiligt ist (kein trans-NH-Dublett, keine OCH_3 -Aufspaltung im NMR in CDCl_3). Bei (XVII) kommt zur sterischen Hinderung zwischen R_1 und R_2 noch der +I-Effekt der CH_3 -Gruppe. Trotzdem wird die Chelatstabilität nur wenig verringert: Das Dublett des trans-NH-Protons erscheint in CDCl_3 weit schwächer als das cis-NH-Dublett. Erst, wenn sowohl R_1 als auch R_2 Alkyl sind, werden cis- und trans-Form etwa gleich stabil: (XVI) besteht in fester Form aus einem cis-trans-Isomerengemisch.

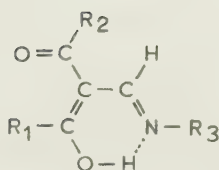
Die Intensitäten der IR-Absorptionen können nur im Bereich $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ bei Lösungen verglichen werden, da der Bereich $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ in einigen Fällen mit Ordinaten-Dehnung aufgenommen wurde.

4. α -Enamino- β -dicarbonylverbindungen

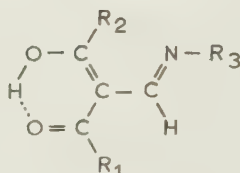
β -Dicarbonylverbindungen kondensieren mit Imidoestern ohne Hilfsbase nahezu quantitativ ⁽⁸⁾. Die entstehenden Enamino- β -dicarbonylverbindungen können auch nach den S. 19 zusammengestellten allgemeinen Methoden 1), 3) und 6) gewonnen werden. Obwohl sie nach allen Verfahren sehr gut zugänglich sind, gibt es über Enamino- β -dicarbonylverbindungen sehr viel weniger Literatur als über Enaminoketone; auch ihre Struktur wurde bisher noch nicht so eingehend untersucht. Die Bezeichnung " α -Enamino- β -dicarbonylverbindungen" charakterisiert bereits den Bau der Kondensationsprodukte von β -Dicarbonylverbindungen mit Imidoestern. Jedoch läßt

sich noch eine Reihe weiterer Strukturen angeben, die zumindest im Gleichgewicht nicht von vornherein ausgeschlossen sind:

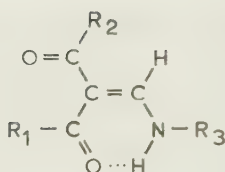
$R_1, R_2 = \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy}; R_3 = \text{Aryl}$



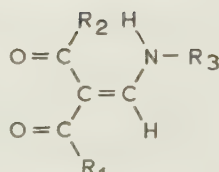
(a)



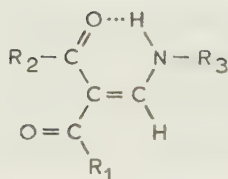
(b)



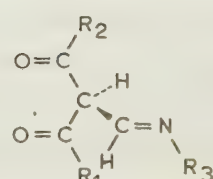
(c)



(d)



(e)



(f)

Nach den an Enaminoketonen gewonnenen Erfahrungen ist die Enaminonform stabiler als das Eniminol-Tautomere, und die N-arylsubstituierte cis-s-cis-Form, falls sterisch nicht gehindert, durch Chelatbildung energieärmer als das trans-Isomere. Analog sind bei den Kondensationsprodukten von Imidoestern mit β -Dicarbonylverbindungen allgemein die Enamindione (c,d,e) wahrscheinlicher als die Eniminolone (a,b) und das unkonjugierte Imindion (f). Außerdem ist zu erwarten, daß auch hier bei N-Arylsubstitution die Chelatformen (c,e) energetisch günstiger sind als eine intramolekular nicht assoziierbare Struktur, z. B. (d) oder ein Konformer. In der Literatur finden sich nur Angaben über den Bau von 2-Methylaminomethylen- (78) bzw. 2-Anilino-methylen-dimedon (102) und von 3-Anilinomethylen-acetyl-aceton (102); in allen Fällen wird NMR-spektroskopisch die Enamino- β -diketonstruktur (c,d,e) nachgewiesen.

Dagegen sind bisher noch keine Untersuchungen darüber veröffentlicht, ob bei höherer Temperatur, evtl. durch Säurekatalyse, eine Beteiligung der Enolformen (a) oder (b) möglich ist. Eine solche Tautomerie ($c \rightleftharpoons a$) oder Umchelatierung (O,N-Chelat $c \rightleftharpoons$ O,O-Chelat b) wäre eine Erklärung dafür, daß die Fe^{3+} -Komplexe einiger Enamino- β -dicarbonylverbindungen in Lösung bei Raumtemperatur dunkelgrün gefärbt sind wie die von Enaminoketonen, bei höherer Temperatur dagegen weinrot wie die von enolisierten β -Dicarbonylverbindungen (s. S. 155). Eingehende Untersuchungen an mehreren Enamino- β -dicarbonylverbindungen in unpolaren

Solventien mit und ohne Säurezusatz zeigen jedoch, daß die IR-Absorptionen zwischen Raumtemperatur und $+110^{\circ}\text{C}$ völlig unverändert bleiben. Der Farbeffekt steht demnach nicht in Zusammenhang mit einer thermisch induzierten Tautomerie oder Umchelatisierung, sondern vielleicht mit thermischen Veränderungen in der Solvation der Komplexe, wie sie z. B. von Chrom(III)salzen bekannt sind.

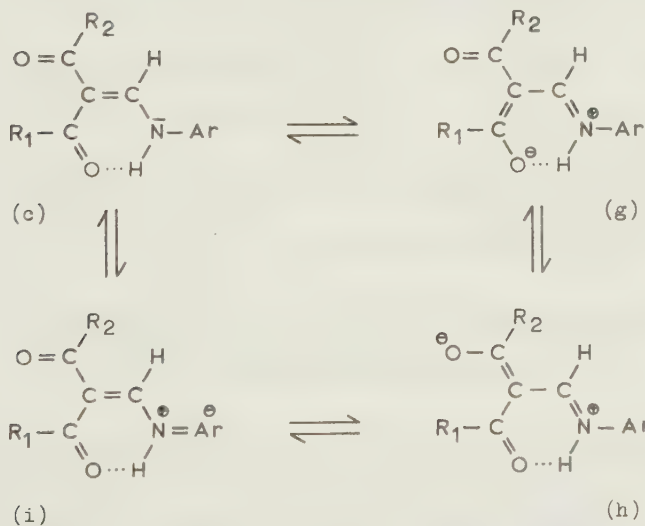
Weiterhin weisen die IR-Spektren von Enaminoketonen und Enamino- β -dicarbonylverbindungen (fest in KBr und in verdünnter Lösung) die gleichen charakteristischen Merkmale auf (vgl. Zusammenfassungen S. 83 -87 und 105 - 107):

- a) sehr langwellige, breite und intensive Carbonylbande
- b) durch Konjugation verstärkte Aromatenbande bei 1603 cm^{-1}
- c) zusätzliche Gerüstschwingungen des Chelatsystems zwischen 1500 und 1600 cm^{-1}
- d) sehr flacher, ausgedehnter Absorptionsbereich der chelatisierten N-H-Valenz ca. $3150 - 3350\text{ cm}^{-1}$

Daraus folgt, daß α -(N-Aryl-aminomethylen)- β -dicarbonylverbindungen fest und in verdünnter Lösung in unpolaren Solventien nur in der chelatisierten Enaminform (c) bzw. (e) vorliegen. Obwohl von den beiden Carbonylfunktionen $R_1\text{-CO}$ und $R_2\text{-CO}$ jeweils nur eine mit der Aminogruppe chelatisieren kann, besitzen beide stets sehr langwellige und kaum voneinander verschiedene IR-Absorptionen. Das bedeutet in Analogie zu den Enaminoketonen (s. S. 14), daß am Grundzustand der Enamino- β -dicarbonylverbindungen neben

(c) noch mehrere dipolare Grenzformen (g - i) beteiligt sind, wobei zwischen den beiden Carbonylgruppen Ladungsaustausch erfolgt, so daß bei beiden die Bindungsordnung verringert wird nach ($\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}^+=\text{O}^-$):

$R_1, R_2 = \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy}$



R_1	R_2	Verbindungs-klasse
Alk, Ar	Alk, Ar	Enamino- β -diketon
Alk, Ar	O-Alk	Enamino- β -ketoester (s. S. 108)
O-Alk	O-Alk	Enamino- β -diester, z. B. Anilino-methylen-malonester ⁽⁸⁾
O-Alk	CN statt $R_2\text{CO}$	Enamino- β -cyanester, z. B. Anilino-methylen-cyanessigester ⁽⁸⁾

4.1. α -Enamino- β -diketone

α -unsubstituierte β -Diketone kondensieren mit Amidinen (12) und Imidoestern (8) beim Erhitzen ohne Zusatz einer Hilfsbase quantitativ. Die entstehenden α -Enamino- β -diketone können auch aus Äthoxymethylen- β -diketonen mit Aminen (20) hergestellt werden, oder durch Erhitzen von Methylenkomponenten mit Arylaminen und Orthocarbonsäureestern (103). Eine weitere Synthesemöglichkeit, jedoch nur für N-unsubstituierte Verbindungen, bietet die Übertragung der Gattermann-Reaktion von Phenolen auf Enole: β -Diketone werden durch Einwirkung von HCl und HCN in Gegenwart von $AlCl_3$ in Aminomethylen- β -diketone überführt (104).

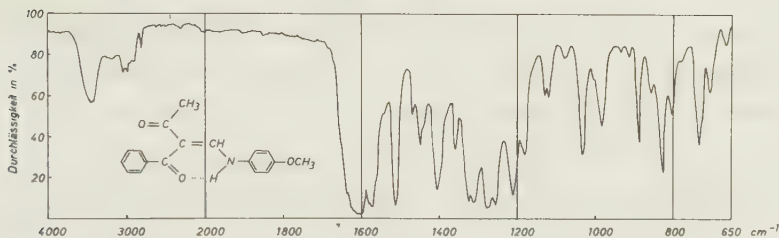
4.1.1. Umsetzung von Benzoylacetone mit N-(p-Methoxyphenyl)-formimidoäthylester; (XX)

Bei zweistündigem Erhitzen von Benzoylacetone mit Imidoester (3) (s. S. 3) auf $170^\circ C$ entsteht quantitativ p-Anisidinomethylen-benzoylacetone (XX), das nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $94^\circ C$ bildet. Die systematische Bezeichnung für (XX) ist

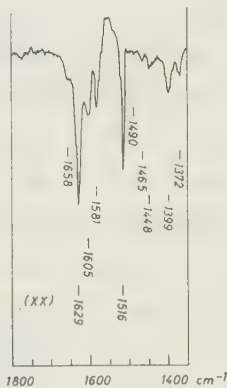
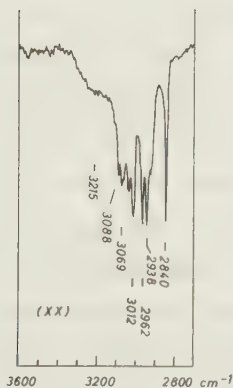
1-Phenyl-2-acetyl-3-p-anisidino-propen-(2)-on-(1).

(XX) ist in der Literatur nicht beschrieben, sondern nur das Anilinomethylen-benzoylacetone (Schmelzpunkt $105^\circ C$, aus Methanol), welches von A. DORNOW und S. LÜPFERT (157) nach der CLAISEN'schen Methode (20) aus Äthoxymethylen-benzoylacetone mit Anilin hergestellt wurde.

Spektren von p-Anisidinomethylen-benzoylaceton (XX)



XXa) IR-Spektrum von (XX), fest, in KBr



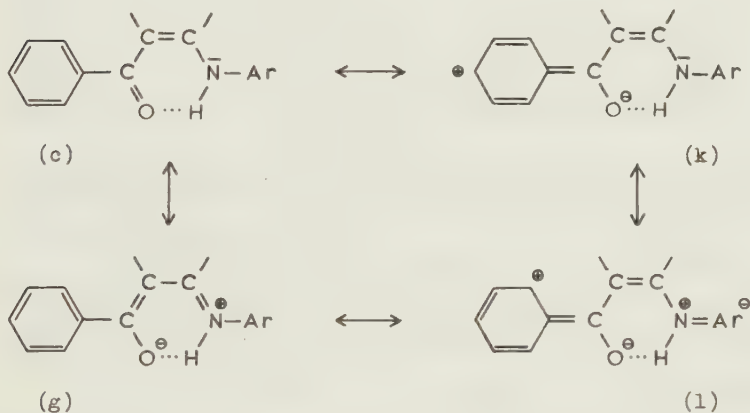
IR-Spektrum von (XX) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm
 XXb) in CCl_4 $0,9 \cdot 10^{-3}$ molar XXc) in C_2Cl_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.
 mit Ordinatenendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (XX) in Dioxan, $d = 1$ cm, $2,7 \cdot 10^{-5}$ molar

λ_{max} (nm)	230	306	346
ϵ	20.300	15.900	28.000

Die IR-Spektren von (XX) zeigen fest und in Lösung die auf S. 90 beschriebenen Merkmale eines O,N-Chelats, d. h. eines cis-s-cis-Enaminoketons (c) (s. S. 88). Besonders bemerkenswert ist, wie bei allen untersuchten Enamino- β -diketonen (vgl. Zusammenfassung S. 105), daß die beiden Carbonylgruppen R_1 -CO und R_2 -CO nur wenig verschiedene IR-Absorptionen besitzen (Differenz in Lösung etwa 30 cm^{-1}), gleichgültig ob R = Alkyl oder Aryl, und daß jeweils eine von ihnen mit etwa 1630 cm^{-1} noch etwas langwelliger absorbiert als bei cis-Enaminoketonen, während die andere mit etwa 1660 cm^{-1} etwas langwelliger liegt als bei einem trans-Enaminoketon. Das bedeutet, daß beide Acylgruppen durch Ladungsaustausch sehr polar sind, und daß durch die zweite Acylgruppe der dipolare Charakter der ganzen Struktur noch erhöht wird. Außerdem wirkt die zweite Acylgruppe stabilisierend auf das Chelat, da sie induktiv und mesomer dazu beiträgt, die von der Aminogruppe gelieferten Elektronen auf mehrere Resonanzstrukturen (s. S. 91) zu verteilen. Obwohl beide Carbonylgruppen spektroskopisch ziemlich gleichwertig sind, kann nur eine mit der Aminogruppe chelatisiert sein. Dabei ist vermutlich der Acylrest mit der größeren Elektronendichte am Sauerstoff als Chelatpartner bevorzugt. Nach den Erfahrungen mit Enaminoketonen (s. S. 69 u. 70) bildet sich mit der Benzoylgruppe ein stabileres Chelat als mit dem Acetylrest. Der Grund dafür ist, daß Benzoyl einen stärkeren induktiven und mesomeren Effekt auf das konjugierte Chelatsystem ausübt als Acetyl. Der mesomere Effekt wird

bei Enaminoketonen und Enamino- β -diketonen besonders durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke auf das ganze System ausgedehnt:



Dem Brückenwasserstoff kommt bei diesen Wechselwirkungen eine noch ungeklärte Überträgerrolle zu (vgl. S. 21 u. 111).

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bei (XX) und (XXII) nicht nur die Carbonylabsorption von R_1 -CO übereinstimmt (s. S. 107), sondern auch die von R_2 -CO, obwohl nur die Acylreste R_1 -CO gleich sind, R_2 -CO jedoch verschieden. Das bedeutet, daß die Natur sowohl von R_1 -CO als auch von R_2 -CO mehr vom Chelat als vom Rest $R_{1,2}$ bestimmt wird. Dieser Befund bestätigt ebenso wie der der N-Arylabwandlung (s. S. 61), daß die Chelatbildung bei N-Aryl-enaminoketonen und -dicarbonylverbindungen mit erheblichen Anomalien verbunden ist.

Vergleicht man spektroskopisch die Stabilität (nicht Acidität!) verschiedener Chelate, so zeigt sich, daß sie in der Reihenfolge der Chelatglieder (O,O), (O,N), (N,N) zunimmt (vgl. S. 25):

O,O-Chelat: enolisiertes β -Diketon

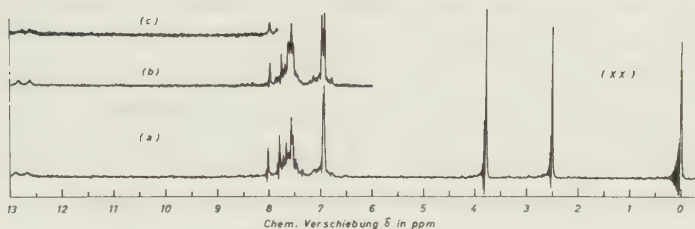
O,N-Chelat: Enaminoketon (S. 33 - 87)

N,N-Chelat: Enaminoimin (S. 20 - 31)

Gerade die Enamino- β -diketone sind ein Beweis dafür, daß O,N-Chelate stabiler sind als O,O-Chelate. Die Gründe dafür wurden bereits S. 64 genannt: Sauerstoff ist sehr elektrophil und geht leicht Doppelbindungen ein, Stickstoff ist dagegen mehr protophil und bevorzugt Einfachbindungen. Daß auch thermisch keine Umlagerung erfolgt, unterstreicht die Stabilität der Enaminonform bei Enamino- β -diketonen.

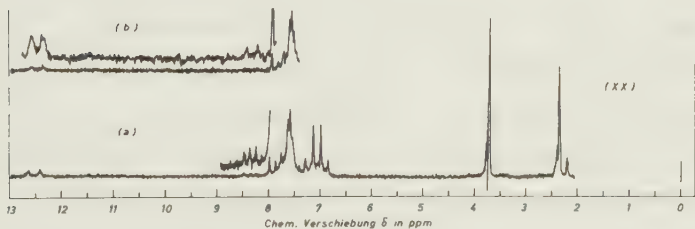
Im UV-Spektrum von (XX) gibt sich die Erweiterung des konjugierten Systems zu erkennen durch Intensitätszunahme der Banden zwischen 200 und 300 nm. Da dieses System jedoch gleichzeitig eine Konjugationsverzweigung zwischen den beiden Acylresten enthält, ist die Intensität der Banden über 300 nm kaum größer als bei Enaminoketonen. Aus dem gleichen Grund ist (XX) blaßgelb gefärbt, während die untersuchten Enaminoketone leuchtend gelb sind.

NMR-Spektren von p-Anisidinomethylen-benzoylaceton (XX)



^1H -NMR-Spektren von (XX) in CDCl_3

- a) bei Raumtemperatur
- b) bei Raumtemperatur; mit Zusatz von $\frac{1}{3}$ Vol. DMSO
- c) bei 57°C ; mit Zusatz von $\frac{1}{3}$ Vol. DMSO



^1H -NMR-Spektren von (XX) in DMSO

- a) bei Raumtemperatur
- b) bei 57°C ; darüber vergrößert

Das NMR-Spektrum von (XX) in CDCl_3 zeigt das von chelatisierten Enaminoketonen bekannte Bild. Im einzelnen sind folgende Peaks zu erkennen:

- 2,5 ppm Singulett der Acetylprotonen
- 3,8 ppm Singulett der Methoxyprotonen
- 6,8 - 8,0 ppm Multiplett der olefin. u. aromat. Protonen
- 12,7 ppm Dublett des chelatis. Aminoprotons ($J = 13,5$ Hz)

Der Zusatz von DMSO bewirkt bereits bei Raumtemperatur eine stärkere Aufspaltung des scheinbaren Singulett bei 6,9 ppm und des Multiplettpeaks bei 7,6 ppm, was eine Isomerisierung vermuten läßt. In reinem DMSO erweist sich der Peak 6,9 ppm als Quartett (nach der Integration die vier Protonen des N-Arylrestes), während das Multiplett 7,6 ppm sich ohne Differenzierung verbreitert. Zusätzlich erscheint im Spektrum XXa/DMSO noch ein Triplet bei 8,3 ppm, das sich bisher nicht mit Sicherheit zuordnen läßt. Ein AB_2 -System scheidet aus, da es mit keiner isomeren oder tautomeren Form von (XX) zu vereinbaren ist. Vielleicht stellt dieses Triplet die Überlagerung des zu erwartenden Dubletts des trans-Aminoprotons (wie in XXb/DMSO) mit einem trans-Aminoproton-Singulett dar, das durch H-D-Austausch des α -Vinylprotons entsteht (dieser Austausch wurde bei der Isomerisierung von Enaminoketonen nachgewiesen ⁽⁹¹⁾, vgl. S. 38). Sowohl Dublett als auch Triplet sind bei (XX) reproduzierbar, während bei den untersuchten Enaminoketonen (III), (IX) und (XVII) kein derartiges Triplet zu beobachten ist.

4.1.2. Umsetzung von Dibenzoylmethan mit Imidoestern

(XXI), (XXII)

Dibenzoylmethan kondensiert mit Imidoestern bei zweistündigem Erhitzen auf 170° C quantitativ. Zusatz einer Hilfsbase wie Tributylamin ist nicht erforderlich, ergibt jedoch ein reineres Produkt. Die so gewonnenen Aminomethylen-dibenzoylmethane (s. Tab. 12) sind in der Literatur nicht beschrieben (Darstellungsmöglichkeiten S. 87, 92). Korrekte Bezeichnungen, z. B. für (XXII), sind:

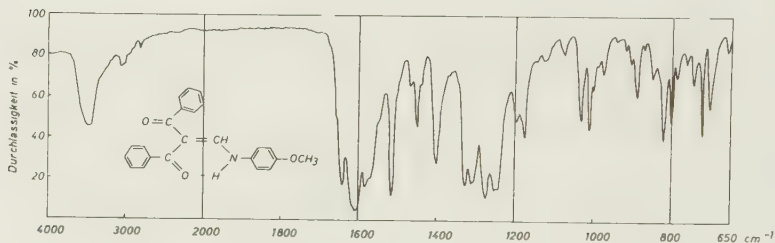
p-Anisidinomethylen-dibenzoylmethan

1-Phenyl-2-benzoyl-3-p-anisidino-propen-(2)-on-(1)

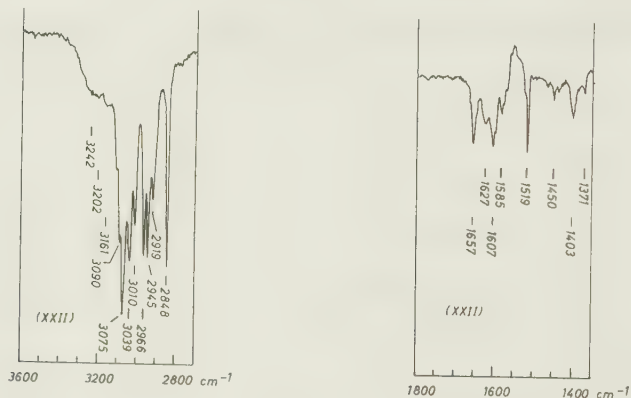
Tabelle 12

Nr.	Arylrest Ar	Schmelz- punkt °C	Aussehen (umkristallisiert aus)
(XXI)	C ₆ H ₅	122°	cremefarbene Tafeln (Isopropanol)
(XXII)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	168°	zitronengelbe Tafeln (Essigester oder Iso- propanol-Butylacetat)

Spektren von p-Anisidinomethylen-dibenzoylmethan (XXII)



XXIIa) IR-Spektrum von (XXII), fest, in KBr



IR-Spektrum von (XXII) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm
 XXIIb) in CCl_4 $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol. XXIIc) in C_2Cl_4 $0,8 \cdot 10^{-3}$ m.
 mit Ordinatenendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (XXII) in Dioxan, $d = 1$ cm, $2,7 \cdot 10^{-5}$ mol.

λ_{max} (nm)	235	245	308	370
ϵ	23.400	22.700	12.600	30.900

Die IR-Spektren von (XX), S. 93, und (XXII) stimmen bemerkenswert gut überein. Die Aromatenbande 1500 cm^{-1} , bei manchen Enaminoketonen nur angedeutet, fehlt bei Enamino- β -diketonen völlig; dafür ist die Bande 1519 cm^{-1} sehr stark. Diese Bande (vgl. S. 30, 62, 85) erscheint bei allen chelatbildenden N-Aryl-enaminoverbindungen mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$. Sie ist bei p-ständigem R viel intensiver als bei o-ständigem. Bei $\text{X} = \text{Cl}$, NO_2 vereinigt sie sich mit der Aromatenbande 1500 cm^{-1} zu einem starken Komplex. Bei $\text{Ar} = \text{Naphthyl}$, Pyridyl , Pyrimidyl tritt die Bande 1519 cm^{-1} nicht auf. Sie muß also einem mit dem Chelat konjugierten N-Phenylrest zugeschrieben werden. Die Carbonylfrequenzen von XXIIc) sind in Lage (1627 , 1657 cm^{-1}) und Abstand (30 cm^{-1}) praktisch gleich mit denen von XXc) (1629 , 1658 cm^{-1} ; 29 cm^{-1}), obwohl (XX) Benzoylacetone als Grundkörper hat, (XXII) Dibenzoylmethan. Daraus ist eine sehr starke Kopplung der beiden Carbonylgruppen zu ersehen. Der Komplex $1600 - 1620\text{ cm}^{-1}$ ist jedoch in XXIIa) schwächer als in XXa), und die zweite Carbonylbande (1640 cm^{-1}) erscheint von diesem Komplex abgesetzt. Außerdem ist der Absorptionsbereich der chelatisierten N-H-Valenz $3150 - 3350\text{ cm}^{-1}$ in XXIIb) etwas stärker gegliedert als in XXb). Daraus läßt sich entnehmen, daß die Chelatstruktur in (XXII) durch den starken Elektronenzug der zweiten Benzoylgruppe etwas geschwächt wird. Hier deutet sich also eine Grenze der Chelatstabilität an: Induktiver und mesomerer Effekt eines Substituenten am Chelat dürfen weder in positiver noch in nega-

tiver Richtung so stark sein, daß sie die Wechselwirkung zwischen Carbonyl- und Aminogruppe beeinträchtigen.

Die UV-Absorptionen von (XXII) sind im allgemeinen langwelliger und intensiver als die von (XX). Das ist ebenso wie die kräftigere Farbe (ein leuchtendes Zitronengelb) auf die erweiterte Konjugation zurückzuführen.

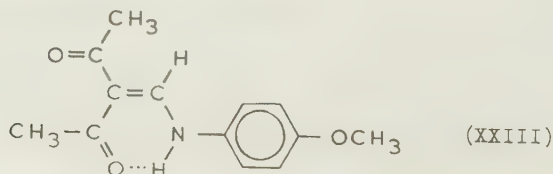
4.1.3. Umsetzung von Acetylaceton mit N-(p-Methoxyphenyl)-formimidoäthylester; (XXIII)

Acetylaceton kondensiert mit Imidoestern ebenso leicht wie Benzoylaceton und Dibenzoylmethan; die Umsetzung verläuft bei zweistündigem Erhitzen auf 170° C quantitativ. Zusatz von Tributylamin ist auch hier nicht erforderlich, ergibt jedoch ein reineres Produkt. Aus Imidoester (1) (s. S. 3) entsteht Anilinomethylen-acetylaceton⁽⁸⁾, das auch durch Amidinkondensation⁽¹²⁾ oder aus der Äthoxymethylenverbindung mit Anilin⁽²⁰⁾ zugänglich ist. Imidoester (2) bildet das

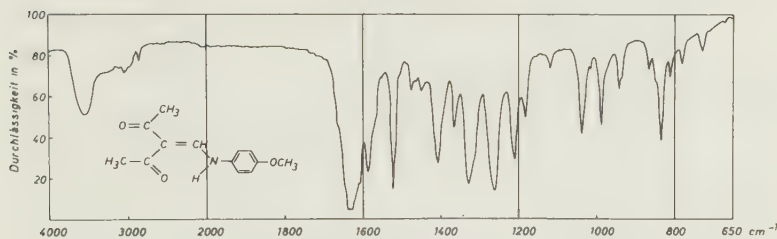
p-Anisidinomethylen-acetylaceton oder

3-Acetyl-4-p-anisidino-buten-(3)-on-(2) (XXIII).

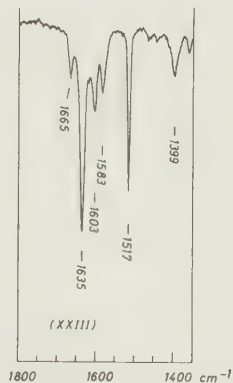
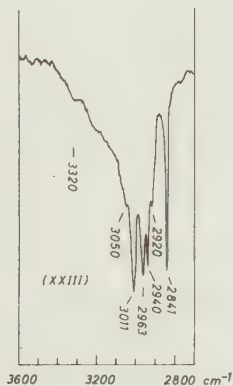
(XXIII) kristallisiert aus Isopropanol-Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 97° C.



Spektren von p-Anisidinomethylen-acetylaceton (XXIII)



XXIIIa) IR-Spektrum von (XXIII), fest, in KBr



IR-Spektrum von (XXIII) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm
 XXIIIb) in CCl_4 $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol. XXIIIc) in C_2Cl_4 $1,4 \cdot 10^{-3}$ m.
 mit Ordinatendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (XXIII) in Dioxan, $d = 1$ cm, $4,8 \cdot 10^{-5}$ mol.

λ_{max} (nm)	230	258	308	343
ϵ	9.400	11.500	13.100	26.700

Die Enaminidionstruktur ist bei Anilinomethylen-acetylaceton NMR-spektroskopisch nachgewiesen (102). Sie zeigt sich auch in den IR-Spektren der p-Anisidinoverbindung (XXIII), welche von denen der beiden anderen Enamino- β -diketone (XX) und (XXII) nur wenig abweichen (vgl. Zuordnungstabelle S. 107). Das Chelatgerüst ist an der langwelligen C=O-Valenzschwingung und dem breiten Absorptionsbereich der N-H-Valenzschwingung zu erkennen. Auch hier liegt die Bande der zweiten, nichtassoziierten C=O-Gruppe nur 30 cm^{-1} höher als die der chelatisierten, und beide Frequenzen treten für eine Acetylgruppe sehr langwellig auf. Daraus folgt, daß bei allen untersuchten Enamino- β -diketonen zwischen den beiden Acylresten eine starke Wechselwirkung besteht; sie ist bei Acetylgruppen nicht viel geringer als bei Benzoylresten.

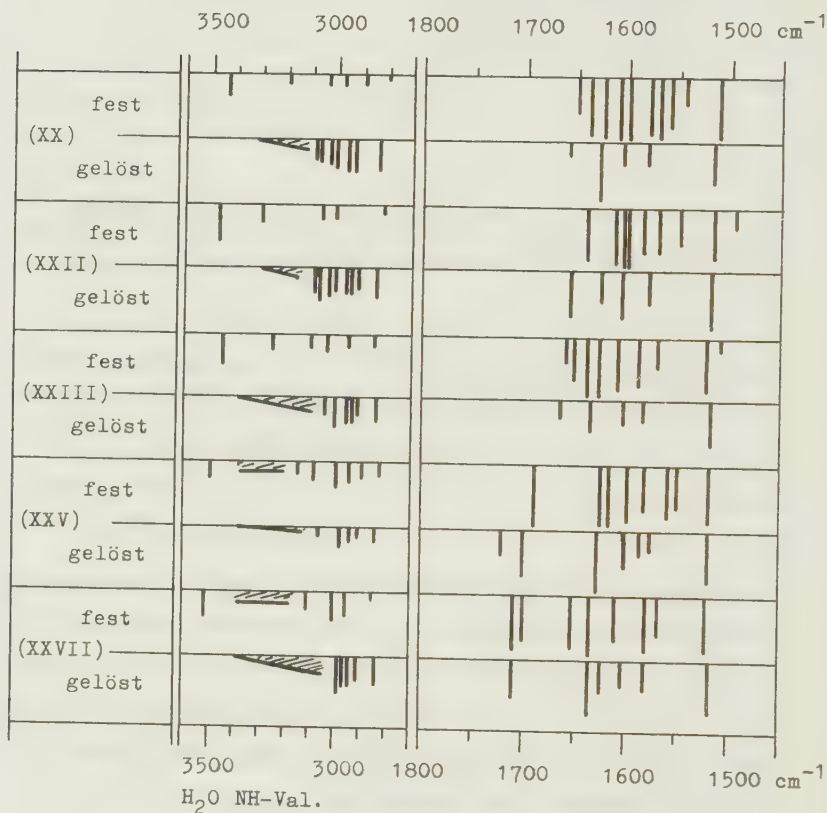
Interessant ist der Vergleich zwischen den Verbindungen (XVII) (S. 74) und (XXIII), die beide eine Acetylgruppe als Brückenbindungspartner für die Aminogruppe aufweisen: Bei (XVII) zeichnen sich +I-Effekt, fehlender M-Effekt und sterische Hinderung zwischen den Resten R_1 und R_2 als chelatstörende Einflüsse im stufenförmigen Verlauf der intramolekular assoziierten N-H-Valenzschwingung 3100 bis 3400 cm^{-1} ab. (XXIII) zeigt dagegen eine nur schwache Gliederung der N-H-Schulter, welche zudem ähnlich stark in den Bereich der C-H-Valenzschwingungen einbezogen ist wie bei Ib), S. 27.

Im UV-Spektrum von (XXIII) sind wegen geringerer Konjugationsmöglichkeit im Vergleich zu (XX) und (XXII) die Absorptionsmaxima schwächer und nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Im Zusammenhang damit ist auch die Absorption im sichtbaren Bereich geringer: Festes (XXIII) ist farblos; nur in Lösung zeigt es gelbe Farbe.

4.2. Zusammenfassung der IR-Spektren der Enamino- β -dicarbonylverbindungen (XX), (XXII), (XXIII), (XXV) u. (XXVII)

Die IR-Spektren zeigen keinen grundsätzlichen Unterschied in der Struktur zwischen Enamino- β -diketonen und Enamino- β -ketoestern. Bei den Enamino-ketoestern liegt die Bande der chelatisierten C=O-Valenz ebenso langwellig wie bei Enamino-diketonen; Chelatisierung tritt also mit der Keto-Carbonylgruppe ein. Die freie C=O-Gruppe weist ein bis zwei starke Banden zwischen 1700 und 1730 cm^{-1} auf, die nach Form und Lage einem gekoppelten Ester-Carbonyl zuzuschreiben sind. Die beiden C=O-Gruppen stehen demnach auch hier in der auf S. 90 besprochenen Wechselwirkung, jedoch abgeschwächt durch den +I-Effekt des Ester-Alkoxyrestes. Im Bereich zwischen 3100 und 3400 cm^{-1} zeigen auch die Enamino-ketoester eine breite, kaum gegliederte Bande der chelatisierten N-H-Valenz. Das bedeutet, daß Carbäthoxygruppen ebenso wie Acylreste induktiv und mesomer die Chelatform stabilisieren (vgl. S. 69, 70).

Graphische Darstellung der wichtigsten IR-Absorptionen
von N-(p-Methoxyphenyl)-enamino- β -dicarbonylverbindungen



Enamino- β -dicarbonylverbindungen $\text{R}_1\text{-CO-C(R}_2\text{)=CH-NH-(4-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{)}$

Verbindung	R_1	R_2	Besprechung
(XX)	C_6H_5	CO-CH_3	S. 94
(XXII)	C_6H_5	$\text{CO-C}_6\text{H}_5$	S. 101
(XXIII)	CH_3	CO-CH_3	S. 104
(XXV)	C_6H_5	$\text{CO-OC}_2\text{H}_5$	S. 109
(XXVII)	CH_3	$\text{CO-OC}_2\text{H}_5$	S. 113

Tab. 13: Zuordnung der IR-Absorptionen der S. 106 zusammengestellten Enamino-dicarbonylverbindungen in verdünnter Lösung (10^{-3} molar)

Bande in cm^{-1}					Zuordnung
(XX)	(XXII)	(XXIII)	(XXV)	(XXVII)	
1516 s	1519 s	1517 s	1519 s	1517 s	N-Phenyl, gekoppelt
1520 sh	1522 sh	-	1522 sh	-	Chelatgerüst (w, sh)
1570; 1575	1570; 1575	1570; -	1567; 1576	-; 1575	Chelatgerüst (w, sh)
1581	1585	1583	1587	1581	olef. C=C, gekoppelt
1605	1607 s	1603	1605 sh	1604	aromat. C=C
1629	1627	1635 s	1628 s	1636 s	C=O, assoz., gekoppelt
1658 sh	1657 s	1665	1701 s	1711 s	C=O, frei, gekoppelt
-	-	-	1723 sh	-	
2840; -	2848; -	2841; -	2841; 2846	2840; -	aliph. C-H-Valenz
-	2919 w	2920 w	2916	2916	
2938	2945	2940	2942	2943	olefin. und aromat.
2962; -	2966; -	2963; -	2965; 2985	2964; 2989	C-H-Valenz, teilweise überlagert
3012	3010 w	3011 s	-	-	von assoz. N-H-Valenz
-; 3069	3039; 3075	-; -	-; 3071	-; -	
3088 w	3090 w	mehrere sh	-	-	asso. N-H-Valenz
3100/3300	3100/3350	3050/3400	3100/3400	3050/3350	
Enamino-diketone			Enamino-ketoester		

4.3. Enamino- β -ketoester

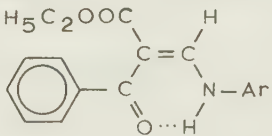
4.3.1. Umsetzung von Benzoylessigsäureäthylester mit Imidoestern; (XXIV) - (XXVI)

Benzoylessigester kondensiert mit Imidoestern auch ohne Hilfsbase beim Erhitzen, Zusatz von Tributylamin verbessert jedoch die Ausbeuten. Die so gewonnenen Enaminoverbindungen sind in Tab. 14 zusammengestellt; sie sind in der Literatur nicht beschrieben, können jedoch auch nach den S. 87 erwähnten Methoden hergestellt werden. Korrekte Bezeichnungen, z. B. für (XXIV), sind:

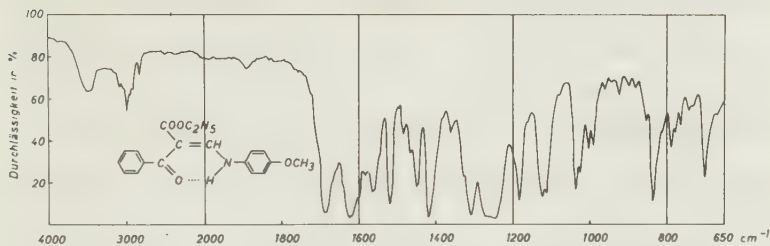
Anilinomethylen-benzoylessigsäureäthylester

1-Phenyl-2-carbäthoxy-3-anilino-propen-(2)-on-(1)

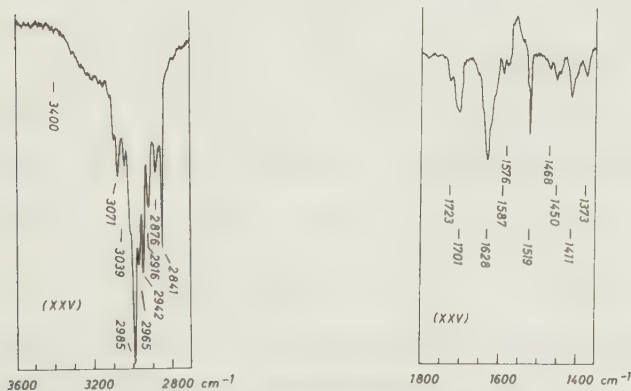
Tabelle 14

			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelz- punkt °C	Aussehen (umkristallisiert aus)
(XXIV)	C ₆ H ₅	65°	farblose Prismen (Isopropanol-Wasser)
(XXV)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	103°	blaß-grünlichgelbe Na- deln (Isopropanol)
(XXVI)	p-C ₆ H ₄ -Cl	115°	blaßgelbe Nadeln (Isopropanol)

Spektren von p-Anisidinomethylen-benzoylessigester (XXV)



XXVa) IR-Spektrum von (XXV), fest, in KBr



IR-Spektrum von (XXV) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm
 XXVb) in CCl_4 $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol. XXVc) in C_2Cl_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ m.
 mit Ordinatenendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (XXV) in Dioxan, $d = 1$ cm, $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol.

λ_{max} (nm)	255	(310)	358
ϵ	18.700	(11.000)	32.500

Das IR-Spektrum XXVa) zeigt die typischen Merkmale der Enaminoketon-Chelatform (s. Graphik u. Zuordnung S. 106 u. 107). Die langwelligere der beiden $C=O$ -Valenzschwingungen tritt in XXVc) mit 1628 cm^{-1} an der gleichen Stelle auf wie bei Enamino-diketonen; sie ist also der chelatisierten Benzoylgruppe zuzuordnen (vgl. S. 105). Das Estercarbonyl absorbiert in XXVc) bei 1701 cm^{-1} (1723 cm^{-1} Schulter), ist folglich mit dem Chelat konjugiert und besitzt durch Mesomerie mit der dipolaren Grenzform des Enaminonsystems (s. S. 91) eine zusätzlich verringerte Bindungsordnung, wie sie auch bei der anti-ständigen Acylgruppe von Enamino-diketonen zu beobachten ist.

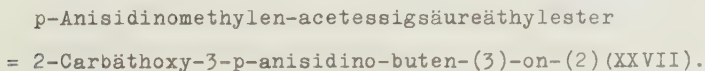
Daß Chelatbildung mit der Benzoylgruppe erfolgt und nicht mit der Carbäthoxylfunktion, ist nach dem S. 69 u. 70 dargestellten Zusammenhang zwischen Chelatstabilität und induktivem bzw. mesomerem Effekt der Substituenten R_1 und R_2 zu erwarten. Allgemein läßt sich die Stabilität von O,N-Chelaten in die ARNDT'sche Aciditätsreihe (39a, vgl. 24) einordnen. Diese Reihe gibt ursprünglich die Positivierung des α -Kohlenstoffatoms acider Methylenverbindungen an. Durch Konjugation wird dieser protonenlockernde Effekt bei Enaminoketonen auf die γ -ständige Aminogruppe übertragen (CLAISEN'sches Vinylogieprinzip, s. S. 13), die durch das einsame Elektronenpaar am Stickstoff für elektronische Wechselwirkungen besonders geeignet ist. Dipolare Resonanzformen mit entsprechendem Aminowasserstoff sind zwar in der freien trans-Form durch Konjugation ebenso gut mög-

lich; trotzdem ist das Chelat stark bevorzugt. Man kann das so auffassen, daß der Brückenwasserstoff die Mesomerie zwischen dem Enaminon und seinen Substituenten verstärkt; jedoch ist bis jetzt nicht geklärt, in welcher Weise das Aminoproton die Wechselwirkung zwischen Amino- und Carboxylgruppe fördert. Quasiaromatische Strukturen scheinen daran nicht beteiligt zu sein (s. S. 21 u. 95), tautomere Eniminolformen scheiden mit Sicherheit aus (s. S. 33).

Die UV-Absorptionen von (XXV) entsprechen nach Lage und Intensität der chelatisierten Enaminonform. Bei etwa 310 nm tritt ein Maximum auf, das von der sehr flach abfallenden kurzwelligen Flanke des Maximums 358 nm fast völlig überlagert ist; sein ϵ -Wert (etwa 11.000) kann daher nicht exakt gemessen werden. Die Farbe von (XXV) ist im Vergleich zu der von Enaminoketonen erheblich abgeschwächt (vgl. (XXIII), S. 105).

4.3.2. Umsetzung von Acetessigsäureäthylester mit N-(p-Methoxyphenyl)-formimidoäthylester; (XXVII)

Acetessigester kondensiert mit Amidacetalen ⁽¹³⁾ und Imidoestern ⁽⁸⁾ beim Erhitzen ohne Hilfsbase; die von G. STOLPA ⁽⁸⁾ für Imidoester (1) (s. S. 3) angegebene quantitative Ausbeute ist jedoch nicht reproduzierbar. Imidoester (2) liefert mit Acetessigester unter Alkoholabspaltung



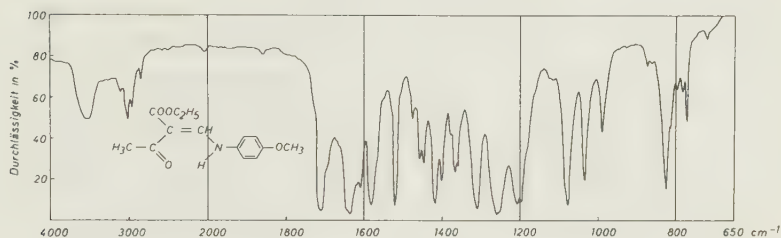
(XXVII) kristallisiert aus Isopropanol in cremefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 86°C (Lit.: 88° (105b); $87 - 88^{\circ}$ (105c)); es ist auch nach den S. 92 angegebenen Methoden zugänglich (12,13,20,104,105), die Ausbeuten liegen jedoch bei β -Ketoestern niedriger als bei β -Diketonen.

Die Kondensation von Acetessigester mit Imidoestern wird durch Zusatz tertiärer Amine wie Tributylamin beschleunigt und ergibt ein reineres Produkt. In Gegenwart stärkerer Hilfsbasen wie Natriummethylat findet jedoch keine Imidoesterkondensation statt. Basenstärke und Korngröße der Hilfsbase, Temperatur, Reaktionsdauer und Lösungsmittel sind ohne Einfluß darauf. Ebenso wie Acetessigester verhalten sich alle anderen β -Dicarbonylverbindungen, sowie Desoxybenzoin, Phenylaceton und Anthron (vgl. S. 147).

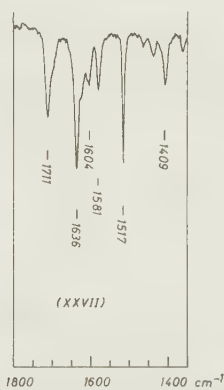
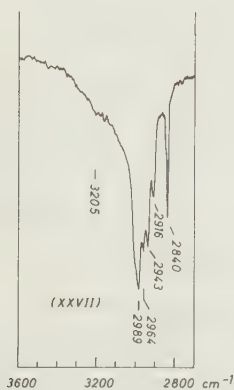
Die IR-Spektren von (XXVII), S. 113, zeigen fest und in Lösung strukturelle Übereinstimmung mit (XXV) (s. S. 106 u. 109). Die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen in XXVIIc) liegen infolge des +I-Effektes der 1-Methylgruppe $8 - 10\text{ cm}^{-1}$ kürzwelliger als in XXVc). Die $\text{C}=\text{O}$ -Bande der Carbäthoxygruppe 1711 cm^{-1} ist stark gekoppelt. Dadurch wird der chelatschwächende Einfluß der Methylgruppe ausgeglichen, wie der breite, ungegliederte Bereich der chelatisierten N-H-Valenz $3050\text{ bis }3350\text{ cm}^{-1}$ zeigt.

Die UV-Absorptionen von (XXVII) entsprechen der Chelatstruktur, sind jedoch etwas kürzwelliger und weniger intensiv als bei (XXV), da der Acetylrest geringere Konjugationsmöglichkeit besitzt als die Benzoylgruppe.

Spektren von p-Anisidinomethylen-acetessigester (XXVII)



XXVIIa) IR-Spektrum von (XXVII), fest, in KBr



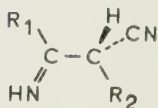
IR-Spektrum von (XXVII) in Lösung, Schichtdicke $d = 1$ cm
 XXVIIb) in CCl_4 $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol. XXVIIc) in C_2Cl_4 $1,3 \cdot 10^{-3}$ m.
 mit Ordinatendehnung aufgenommen

UV-Spektrum von (XXVII) in Dioxan, $d = 1$ cm, $3,6 \cdot 10^{-5}$ mol.

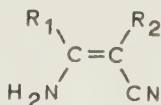
λ_{max} (nm)	241	306	341
ϵ	15.600	12.300	24.900

5. Enaminonitrile und Enaminodinitrile

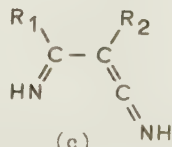
Enaminonitrile treten als Zwischenstufen bei wichtigen Synthesen auf, so bei den Nitrilkondensationen nach E. v. MEYER, J. F. THORPE und K. ZIEGLER (Zusammenfassung (106, vgl.24)). Die Natrium-, Lithium- oder Magnesiumsalze dieser Verbindungen hydrolysieren teilweise bereits beim Auflösen in Wasser zu β -Ketonitrilen, was den Gedanken an eine Ketiminstruktur (a) nahelegt, wie sie nicht nur von E. v. MEYER und anderen Autoren angenommen wurde, sondern auch heute noch in zahlreichen Lehrbüchern zu finden ist.



(a)



(b)



(c)

Dagegen vertrat E. BENARY ⁽⁵¹⁾ die Enaminform (b), da sich die nach der Vorschrift von E. v. MEYER gewonnenen "Dinitrile" chemisch ähnlich verhalten wie Enaminoester, welche auch bei der Strukturaufklärung von Enaminoketonen (s. S. 33) als Modellsubstanzen dienten.

Allgemein läßt jedoch eine Reaktion wie die Hydrolyse eines "Dinitrils" keine Rückschlüsse auf dessen Struktur im Grundzustand zu, denn:

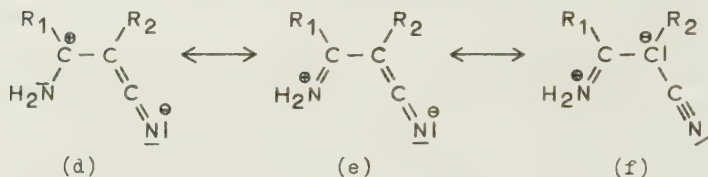
- a) es kann der Reaktion ein Tautomeriegleichgewicht vorge-
lagert sein, dessen evtl. extreme Lage sich auf diesem
Weg nicht feststellen läßt;

- b) die Hydrolyse führt zu einer neuen Gruppe von Verbindungen. Die Ketimin-Enamin-Tautomerie ist jedoch sehr verschieden von der Keto-Enol-Tautomerie (s. S. 8 - 12, 33 - 38, 42);
- c) eine chemische Reaktion geht nicht vom Grundzustand aus, sondern von einem angeregten Zustand. Entsprechend gestattet eine einzige chemische Verhaltensweise, für sich allein betrachtet, auch nur Rückschlüsse auf den angeregten Zustand unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen, aber nicht auf den Grundzustand.

Wie bei Enaminoketonen, so erbrachten auch bei Enaminonitrilen erst in neuerer Zeit spektroskopische Untersuchungen (107,17) weitere Informationen über das alleinige Vorliegen der Enaminform:

- 1) Vergleicht man Keto-Enol-Tautomere mit Ketimin-Enamin-Tautomeren, so stimmen die UV-Spektren von "Dinitrilen" mit Enol-Tautomeren besser überein als mit Keto-Tautomeren (107).
- 2) Enaminonitrile mit primärer und tertiärer Aminogruppe -NH_2 bzw. -N(R)_2 , stimmen in UV- und IR-Spektren gut miteinander überein, wodurch die Iminostrukturen (a) und (c) unwahrscheinlich werden (17).
- 3) Die $\text{-C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum von "Dinitrilen" ist so stark erniedrigt, daß dies nicht allein der Konjugation mit einer olefinischen Doppelbindung

zuzuschreiben ist; vielmehr müssen auch dipolare Strukturen zum Grundzustand beitragen (17):



Mit einer Iminonitrilstruktur ist eine so starke Verschiebung nicht vereinbar. Ein Tautomerengemisch müßte zwei verschiedene Nitrilbanden ergeben; tatsächlich tritt nur eine auf.

- 4) Die Banden der (C≡N)-, (-NH₂)- und (C=C)-Gruppen sind alle durch Konjugation sehr intensiv (17).
- 5) Die Integration der NMR-Spektren gibt die erwarteten Protonenverhältnisse für die Enaminform, nicht für das Imin-Tautomere (17).

Zur Stabilisierung einer Enaminstruktur ist also nicht nur eine dazu konjugierte Carbonylfunktion geeignet, die unter gewissen Voraussetzungen (s. S. 69, 70) durch Chelatbildung zusätzlich stabilisiert; an deren Stelle können vielmehr auch andere Substituenten mit -I- und -M-Effekt treten, die gar nicht zur Chelatbildung befähigt sind, sondern nur die Elektronendichte am Stickstoff induktiv und mesomer verringern entsprechend dem S. 16 skizzierten Schema einer vinylogenen Ylen-Ylid-Struktur.

5.1. Umsetzung von Malonsäuredinitril mit Imidoestern

(XXVIII), (XXIX)

Malondinitril erweist sich bei der Kondensation mit Imidoestern als sehr reaktionsfähig; das Gemisch der Komponenten geht bereits bei kurzem Erhitzen auf 130° C ohne Hilfsbase quantitativ in das entsprechende Enaminonitril über. Dieses kann auch durch Kondensation des Amidacetals ⁽¹³⁾ oder des Amidins ⁽¹⁴⁾ mit Malondinitril hergestellt werden, oder durch gemeinsames Erhitzen von Malondinitril, Orthoameisenester und einem Arylamin ^(103,108,109), oder aus Tricyanäthylen und dem Arylamin ⁽¹¹⁰⁾. Imidoester- oder Amidinkondensation führen jedoch nur dann zu einem Enamino-malondinitril, wenn die Imidokomponente (Ester oder Amidin) am Stickstoff substituiert ist; N-unsubstituierte Imidoester und Amidine kondensieren dagegen mit Malondinitril zu Pyrimidinen. Bei Malonester verläuft die Cyclisierung etwas gemäßiger, so daß unter bestimmten Bedingungen Enaminoverbindungen gefaßt werden können ⁽¹¹¹⁾.

Korrekte Bezeichnungen für (XXVIII) als Beispiel sind:

Anilinomethylen-malonsäuredinitril

2-Anilino-äthylen-1,1-dicarbonssäuredinitril

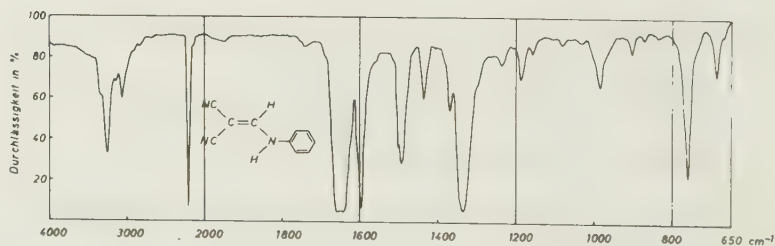
α -Cyano- β -anilino-acrylnitril

Tabelle 15, S. 118, charakterisiert die durch Imidoester-Kondensation hergestellten N-Aryl-aminomethylen-malondinitrile (XXVIII) und (XXIX).

Tabelle 15

$ \begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{N-Ar} \\ \quad \quad \text{H} \end{array} $			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelzp. °C (Lit.)	Aussehen (umkristallis. aus)
(XXVIII)	C ₆ H ₅	250° u. Zers. 239 (109) 242 (103) 243/46 (110) 245 (108) 248/50 u. Z. (14)	farblose, mikro- kristalline Nadeln (wenig Butylace- tat)
(XXIX)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	265° u. Zers. 254/55 (109)	bläugelbe, mikro- krist. Blättchen (Anisol)

Spektren von Anilinomethylen-malondinitril (XXVIII)



IR-Spektrum von (XXVIII), fest, in KBr

UV-Spektrum von (XXVIII) in Dioxan, $d = 1 \text{ cm}$, $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

λ_{max} (nm)	(225) ⁺	285	313
ϵ	(7.600)	12.700	24.500

⁺) bei 225 nm beträgt die Durchlässigkeit von reinem Dioxan nur noch 8 %, der gemessene Extinktionswert ist daher nicht so zuverlässig wie die übrigen

Das IR-Spektrum von (XXVIII) zeigt ein von den bisher in der vorliegenden Arbeit besprochenen Enaminoverbindungen völlig abweichendes Bild. Der Bereich von 650 bis 1500 cm^{-1} weist nur wenige, leicht zuzuordnende Banden auf. Zwischen den Aromatenbanden 1493 cm^{-1} (1502 cm^{-1} Schulter) und 1598 cm^{-1} erfolgt keine Absorption, da die gestreckte Cyangruppe mit dem Aminoproton nicht chelatisieren kann. Demzufolge entfallen die charakteristischen Gerüstschwingungen, die (C=C)-Valenzschwingungsbande verschiebt sich nach 1640 bis 1660 cm^{-1} , und die freie N-H-Valenz absorbiert scharf und intensiv bei 3250 cm^{-1} . Einige, von den bisher besprochenen Enaminoverbindungen bekannte Besonderheiten treten jedoch auch im IR-Spektrum von (XXVIII) auf:

- a) Die C=C-Valenzschwingungsbande $1640 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ ist durch Konjugation breit und intensiv.
- b) Die C≡N-Valenzschwingungsbande 2205 cm^{-1} liegt selbst für ein konjugiertes Nitril sehr tief, da die C≡N-Bindungsordnung durch mesomere Beteiligung polarer Strukturen (s. S. 116) verringert wird (vgl. (I), S. 28).

- c) Die Valenzschwingungsbande der freien N-H-Bindung 3250 cm^{-1} tritt ebenfalls sehr langwellig auf, da der Aminostickstoff in polaren Resonanzstrukturen positiviert wird, die der N-Arylrest induktiv und mesomer begünstigt.

Das konjugierte System von (XXVIII) gibt sich ebenso auch im UV-Spektrum zu erkennen an den langwelligigen und sehr intensiven Absorptionsmaxima in der von S. BALDWIN ⁽¹⁷⁾ beschriebenen und gedeuteten Größenordnung (s. S. 115, 116).

5.2. Umsetzung von Benzylcyanid mit Imidoestern

(XXX) - (XXXV)

Benzylcyanid bzw. Phenylelessigsäurenitril besitzt eine sehr acide Methylengruppe. Trotzdem läßt es sich mit Imidoestern nicht nach Art der β -Dicarbonylverbindungen ohne Hilfsbase kondensieren ⁽⁸⁾. Wie bei Desoxybenzoin und Phenylaceton reicht die Acidität jedoch aus zur Kondensation in Gegenwart schwacher Hilfsbasen wie Tributylamin; die Ausbeuten sind allerdings erheblich niedriger als bei Phenylaceton. Phenylelessigester ist dagegen mit Hilfe tertiärer Amine nicht kondensierbar. Das Amin-Verfahren gestattet im Vergleich zu dem von G. STOLPA ⁽⁸⁾ angewendeten Alkali-Verfahren (Alkalimetall oder Alkali-Alkoholat als Kondensationsmittel) eine schnellere und einfachere Durchführung und bequemere Aufarbeitung (überschüssige Ausgangsstoffe werden im Vakuum abgezogen, das Rohprodukt auf Ton abgepreßt oder mit etwas Alkohol verrührt und abgesaugt). In Tabelle 16, S. 121, sind die aus Benzylcyanid mit Imidoestern gewonnenen Enaminoverbindungen zusammengestellt.

Mit Ausnahme von (XXX) sind sie in der Literatur nicht beschrieben. (XXX) wurde von mehreren Autoren hergestellt durch Kondensation von Benzylcyanid mit Amidin (12,14) und aus Hydroxymethylen-benzylcyanid mit Anilin (112,113).

Korrekte Bezeichnungen für (XXX) als Beispiel sind:

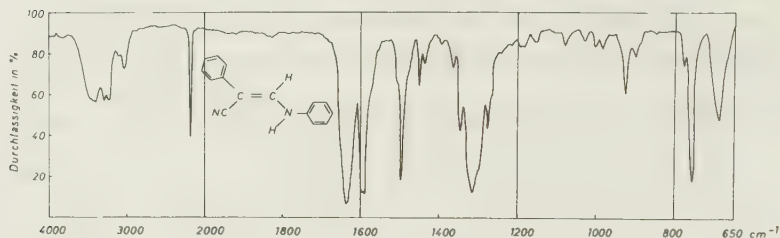
Anilinomethylen-benzylcyanid

α -Phenyl- β -anilino-acrylnitril

Tabelle 16

$ \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \quad \text{N-Ar} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $			
Nr.	Arylrest Ar	Schmelzp. °C (Lit.)	Aussehen (umkristallis. aus)
(XXX)	C_6H_5	159°; 157 ⁽⁸⁾ ; 159/60 ⁽¹⁴⁾ ; 155/56 ⁽¹¹²⁾	schwach gelbliche Nadeln (Benzol- Cyclohexan)
(XXXI)	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	131° -	cremefarbene Nadeln (Benzol-Cyclohexan)
(XXXII)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	128° -	gelbe Nadeln (wenig Isopropanol)
(XXXIII)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	256° (unzers.) -	orangefarb. Nadeln (Butylacetat-Anisol)
(XXXIV)	2-Pyridyl	181° -	blaß-gelblichweiße Nadeln (Isopropanol)
(XXXV)	2-Primidyl	163° -	blaß-gelblichweiße Nadeln (Isopropanol)

Spektren von Anilinomethylen-benzylcyanid (XXX)



IR-Spektrum von (XXX), fest, in KBr

UV-Spektrum von (XXX) in Dioxan, $d = 1 \text{ cm}$, $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ molar}$

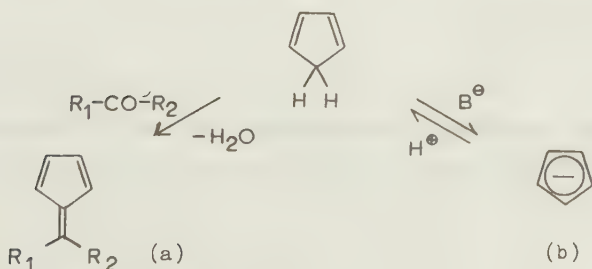
λ_{max} (nm)	239	298	334
ϵ	13.600	13.900	34.000

Anilinomethylen-benzylcyanid hat das gleiche Gerüst wie Anilinomethylen-malondinitril (XXVIII) (s. S. 118), wie aus dem IR-Spektrum klar zu erkennen ist. Durch erweiterte Konjugation liegen bei (XXX) die olefinische C=C-Valenzschwingung (1637 cm^{-1}) und die C≡N-Valenzschwingung (2180 cm^{-1} , vgl. (I), S. 28) noch etwas langwelliger als bei (XXVIII). Die freie N-H-Valenzschwingung von (XXX) besitzt eine Feinstruktur (3270 ; 3330 ; 3440 cm^{-1}) durch schwache Wechselwirkung zwischen Amino- und Nitrilgruppe. Diese Feinstruktur läßt darauf schließen, daß (XXX) als cis-trans-Isomerengemisch vorliegt.

Auch im UV-Spektrum ist die erweiterte Konjugation von (XXX) gegenüber (XXVIII) zu erkennen an bathochromer Verschiebung und Intensitätszunahme der Maxima. (XXX) ist also kein "Anil des Formyl-benzylcyanids", wie früher angenommen worden war (112,113,vgl.8).

6. ω-Aminofulvene

Cyclopentadien und die anellierte Homologen Inden und Fluoren sind nichtaromatische Kohlenwasserstoffe mit einer sehr reaktionsfähigen Methylengruppe. Sie kondensieren mit Aldehyden und Ketonen zu tiefgefärbten Fulvenen (a) und bilden mit Alkalien stabile Salze mit dem Anion (b). Der Grund für diese bei Kohlenwasserstoffen bemerkenswerte Reaktivität ist, daß sich in Fulvenen hochkonjugierte Systeme, in Alkalisalzen aromatische und damit resonanzstabilisierte Anionen ausbilden. Auch Azulen ist ein Fulven; zudem besitzt es aromatischen Charakter. Es ist in einer sehr interessanten Ringschlußreaktion aus dem ZINCKE-Aldehyd, einem Dien-aminoaldehyd (s. S. 20, 23) zugänglich.



6.1. Umsetzung von Cyclopentadien und Inden mit Imidoestern

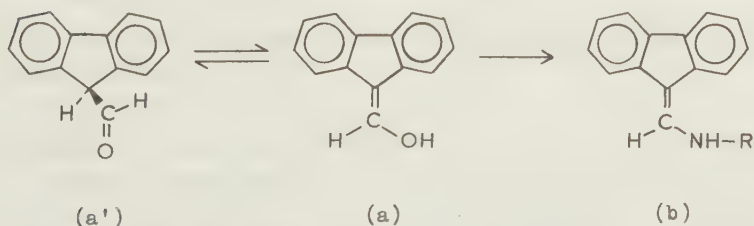
Infolge ihrer hohen Acidität eignen sich Cyclopentadien, Inden und Fluoren auch als Methylenkomponenten bei Esterkondensationen. Bei der Umsetzung von Inden mit Imidoestern in Gegenwart von granuliertem Kalium scheiden sich unter Wasserstoffentwicklung gelbe Kristalle ab, die sich jedoch rasch dunkel färben. Das bei der Kondensation schließlich anfallende Öl ist nicht kristallisierbar; es bildet sich auch beim Kondensationsversuch von Imidoestern mit Indennatrium aus Natriumäthylat oder aus suspendiertem Natriumamid. Die zunächst unter lebhafter Ammoniakentwicklung (aus NaNH_2) auftretenden gelben Kristalle verfärben sich auch unter Stickstoff während der Umsetzung. Aus dem Reaktionsprodukt von Hydroxymethylen-inden mit Anilinhydrochlorid läßt sich selbst unter schonenden Bedingungen ebenfalls keine definierte Substanz gewinnen. Zwar beschreibt J. THIELE ⁽¹¹⁴⁾ ein Kondensationsprodukt von Inden mit Ameisenester, untersucht es jedoch nicht näher. W. WISLICENUS und W. HENTRICH ⁽¹¹⁵⁾ kommen bei der gleichen Umsetzung zu dem Schluß, daß wahrscheinlich eine weitergehende Kondensation der ursprünglich gebildeten Hydroxymethylenverbindung stattgefunden hat.

Cyclopentadien liefert beim Kondensationsversuch mit Imidoestern unter verschiedenen Bedingungen sofort einen schwarzbraunen Teer; ein gelbes Zwischenprodukt tritt nicht auf.

Dagegen ist Cyclopentadien mit Amidacetalen ⁽¹³⁾ (s. S. 6) und mit Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid ⁽¹¹⁶⁾ zu definierten Produkten kondensierbar.

6.2. Umsetzung von Fluoren mit Imidoestern; (XXXVI) - (XLI)

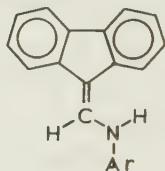
Im Gegensatz zu Inden und Cyclopentadien kondensiert Fluoren mit Imidoestern in glatter Reaktion und mit sehr guten Ausbeuten zu Verbindungen, von denen einige bereits durch W. WISLICENUS, M. WALDMÜLLER und K. RUSS ^(49, vgl. 117) aus Hydroxymethylen-fluoren und Aminen hergestellt und als Enamine, nicht Imine, erkannt worden waren, da die Umsetzung auch mit sekundären Aminen gelang. Hydroxymethylen-fluoren (a') ist tautomer mit Formylfluoren (a) und verharzt sehr leicht, die beiden Tautomeren können durch Derivate charakterisiert werden, während Aminomethylen-fluorene (b) keine Tautomerie zeigen und beständig sind ⁽⁴⁹⁾.



Derivate ⁽⁴⁹⁾ der Aldehydform (a'): Hydrazon, Phenylhydrazon, Oxim, Cyanhydrin, Natriumbisulfit-Addukt, Acetal.

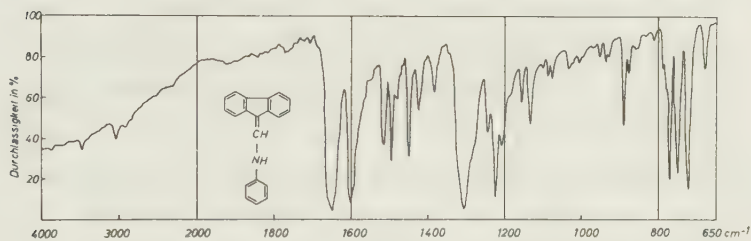
Derivate ⁽⁴⁹⁾ der Hydroxymethylenform (a): Acetat, Benzoat, Carbamat, Enamine (b).

Tabelle 17: Aus Fluoren durch Kondensation mit Imido-
estern dargestellte 9-(N-Aryl)-aminomethylen-fluorene
(XXXVI) - (XLI)

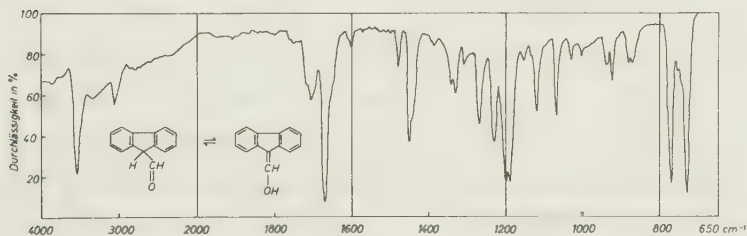


Nr.	Arylrest Ar	Schmelzp. °C (Lit.)	Aussehen (umkristallisiert aus)
(XXXVI)	C ₆ H ₅	155° 155 (49,117)	gelbe Nadeln (i-Propanol o. Benzol-Cyclohexan)
(XXXVII)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	150° -	gelbe Nadeln (i-Propanol o. Benzol-Cyclohexan)
(XXXVIII)	o-C ₆ H ₄ -CH ₃	143° -	goldgelbe Nadeln (Cyclohexan-Benzol)
(XXXIX)	o-C ₆ H ₄ -Cl	171° -	blaßgelbe Nadeln (Isopropanol-Butylacetat o. Benzol-Cyclohexan)
(XL)	p-C ₆ H ₄ -Cl	170° -	gelbe Nadeln (i-Propanol o. Benzol-Cyclohexan)
(XLI)	1-Naphthyl	226° u. Zers. -	leuchtend gelbe, mikro- krist. Nadeln (Butylacetat)

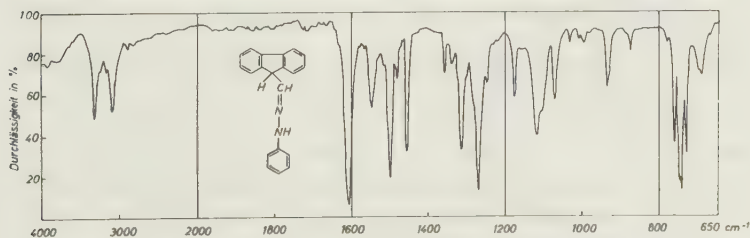
IR-Spektren von Fluorenderivaten der Strukturen (a) und (a')



IR-Spektrum von 9-Anilinomethylen-fluoren (XXXVI), fest (KBr)



IR-Spektrum von 9-Formylfluoren (tautomer), fest, in KBr



IR-Spektrum von 9-Formylfluoren-phenylhydrazon, fest (KBr)

UV-Spektrum von 9-(p-Anisidinomethylen)-fluoren (XXXVII)
in Dioxan, d = 1 cm, $2,0 \cdot 10^{-5}$ molar

$\lambda_{\max}$ (nm)	247	299	384
ϵ	36.500	6.500	24.000

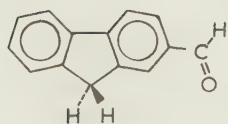
Das IR-Spektrum von 9-Formylfluoren auf S. 127 zeigt sowohl die O-H-Valenzschwingung 3540 cm^{-1} der Enolform (a) (s. S. 125) als auch die C=O-Valenzschwingung 1706 cm^{-1} und die fulvenoide, gekoppelte C=C-Valenzschwingung 1670 cm^{-1} der Aldehydform (a'). 9-Formylfluoren liegt demnach als Tautomerengemisch (a,a') vor (vgl.49).

Die "Fulvenbande" tritt bei 1650 cm^{-1} auch im IR-Spektrum von (XXXVI) auf, durch Konjugation verstärkt wie die Aromatenbanden 1495 und 1602 cm^{-1} . Die N-H-Valenzschwingung erscheint bei 3490 cm^{-1} , sie hebt sich nur wenig ab von dem Gebiet verringerter Durchlässigkeit zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} . (XXXVI) ist somit ein Enamin vom Strukturtyp (b) (s. S. 125). Die "Fulvenbande", also die Valenzschwingungsbande der gekreuzt-konjugierten C=C-Bindung, liegt zwischen 1642 und 1664 cm^{-1} bei nichtkondensierten Fulvenen (118). Die starke Konjugation im fulvenoiden System von 9-(N-Aryl)-aminomethylen-fluorenen drückt sich auch in den intensiven UV-Absorptionen von (XXXVII) aus. Das langwelligste Maximum liegt bereits im sichtbaren Bereich.

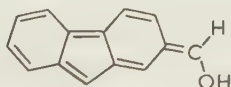
Im IR-Spektrum des Phenylhydrazin-Derivats fehlt dagegen die "Fulvenbande". Zwischen den durch Konjugation verstärk-

ten Aromatenbanden 1509 und 1607 cm^{-1} absorbiert die C=N-Valenzschwingung bei 1547 cm^{-1} . Die Konjugation ist jedoch auf den Phenylhydrazinteil des Moleküls beschränkt. Die scharfe Bande bei 3320 cm^{-1} ist der N-H-Valenzschwingung zuzuordnen. Es muß also das Phenylhydrazon der Aldehydform (a') vorliegen. Das zunächst farblose Phenylhydrazon wird beim Stehen rotbraun, wobei vielleicht durch Autoxidation ein Phenylazofulven entsteht.

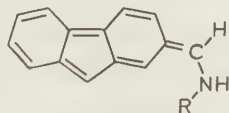
Tautomer ist auch der Fluoren-2-aldehyd (c,c'); er bildet ebenfalls Enaminderivate (d) ⁽¹¹⁹⁾. Die gleiche Tautomerie kann bei Fluoren-3-aldehyd (e,e') angenommen werden, ist aber nicht untersucht.



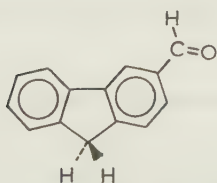
(c')



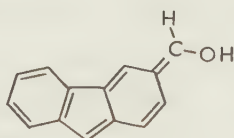
(c)



(d)



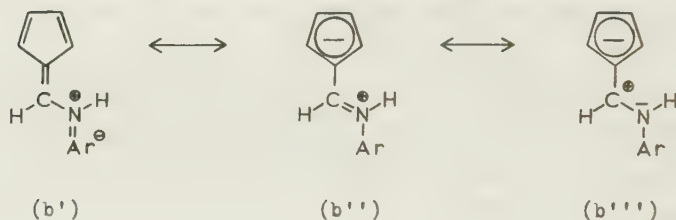
(e')



(e)

6.3. Dipolare Struktur von 9-Aminomethylen-fluorenen

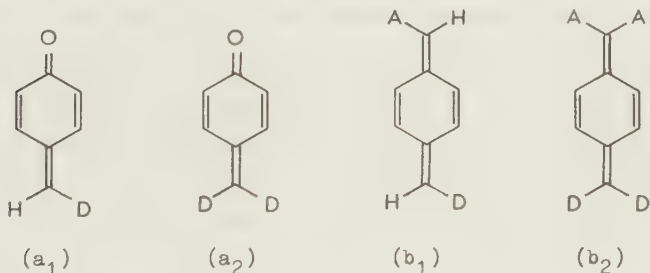
Wie Enamino-carbonylverbindungen und Enaminonitrile sind auch ω -Aminofulvene dipolar gebaut (vgl. S. 12); neben der Ylenform (b) sind auch die Ylidformen (b', b'', b''') am Grundzustand beteiligt (13, 116).



Durch elektronenspendende Gruppen, wie hier den Aminorest, wird im Fünfring mesomer eine weitgehende cyclische Konjugation entsprechend einem 6π -Elektronensystem erreicht; in der Grenzform des Ylids tritt Stabilisierung in Richtung eines aromatischen Verhaltens ein (13, 116). Arylreste an der Aminogruppe erweitern das konjugierte System und erhöhen die Mesomeriestabilisierung. In Übereinstimmung damit sind die 9-Aminomethylen-fluorene (XXXVI) - (XLI) in Aussehen und chemischem Verhalten (Acylierung, Salzbildung, Hydrolyse, s. S. 152) einander sehr ähnlich; ihre Struktur wird durch das S. 16 beschriebene Bauprinzip bestimmt und läßt sich durch Abwandlung des N-Arylrestes nicht beeinflussen. Eine Aldehyd-Anilstruktur tritt weder für sich noch in einem Tautomeriegleichgewicht auf.

7. ω -Amino-chinomethanverbindungen

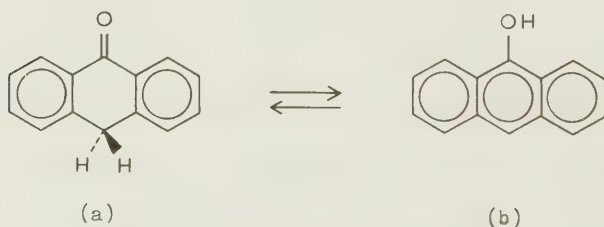
Interessante strukturelle Beziehungen ergeben sich, wenn eine Enamino-carbonylgruppierung Bestandteil eines chinoiden bzw. aromatischen Ringsystems ist (vgl. S. 37). Die energieärmste Tautomerenform wird hierbei durch die Energiedifferenz zwischen chinoider und benzoider Struktur einerseits und dem Enaminon- bzw. Eniminol-Tautomeren andererseits bestimmt. Auch Chinomethane (a) und Chinodimethanverbindungen (b) mit elektronenliefernden Substituenten D an der Methylengruppe gehören zu diesem Strukturtyp. Bei ihnen wird die Wechselwirkung zwischen Elektronendonator D und Elektronenacceptor A bzw. C=O durch die π -Elektronen der chinoiden C=C-Gruppen vermittelt (vgl. 14, 21);



7.1. Umsetzung von Anthron mit Imidoestern; (XLII) - (XLIX)

Wie sich bei der Reaktion von Anthron mit Imidoestern zeigte, eröffnet die Imidoesterkondensation infolge ihrer Vielseitigkeit hinsichtlich der Komponenten und Reaktionsbedingungen auch einen präparativ sehr ergiebigen und bequemen Zugang zu ω -Amino-chinomethanverbindungen.

Zunächst sollte die Kondensierbarkeit vinyloger Methyl- und Methylenketone untersucht werden. Nach den an Benzalacetone gewonnenen Erfahrungen (s. S. 48) erschien Anthron hierfür geeignet; seine cyclische Methylengruppe sollte durch die Carbonylfunktion über die benachbarten aromatischen 6π -Systeme ausreichend aktiviert sein. Die Einwirkung von Imidoestern auf Anthron erfolgte in Gegenwart von metallischem Kalium, Natriumamid oder Natriumäthylat wie bei Acetophenon und Benzalacetone. Beim Aufarbeiten fielen jedoch nur Anthrachinon (durch Autoxidation aus Anthron) und Amidin (durch Hydrolyse von Imidoester) an; das erwartete Kondensationsprodukt konnte nicht isoliert werden. Anthron (a) ist demnach als vinyloges Keton nicht so acid, daß es mit Imidoestern in Gegenwart von Alkalien als Hilfsbasen kondensiert, bevor es sich zu dem tautomeren und acideren Anthranol (b) umlagert (vgl. S. 148).



Die Enolisierung zum Anthranol (b) wird durch Alkalien und Erwärmen begünstigt (120, vgl. 89, 101b). (b) kondensiert beim Erhitzen mit Imidoestern wie viele andere Phenole (6, 7) und Enole (8).

Als Enolisierungskatalysatoren eignen sich aber auch die schwach basischen Imidoester, so daß Anthron mit ihnen

ebenso leicht und quantitativ in Abwesenheit von Hilfsbasen kondensiert wie Anthranol. Die von E. B. KNOTT (6,7) angenommene Struktur ist jedoch falsch (s. S. 136), die Kondensationsprodukte sind keine Phenolaldehydanile, sondern ω -Aminochinomethane (87).

Tabelle 18, S. 134, zeigt die aus Anthron und Imidoestern dargestellten Enaminoverbindungen. Diese sind auch aus Hydroxymethylen-, Alkoxymethylen- oder Chlormethylen-anthron und Arylaminen zugänglich, doch wurden diese Umsetzungen bisher nur mit Anilin durchgeführt (87).

Korrekte Bezeichnungen für (XLII) als Beispiel sind:

10-Anilinomethylen-anthron

12-Anilino-9,10-anthrachinomethan

12-Anilino-9,10-anthrachinomethid

Die Bezifferung von Chinomethanen und Chinodimethanen erscheint zunächst verwirrend. Sie schließt sich an die Numerierung des zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffs an:

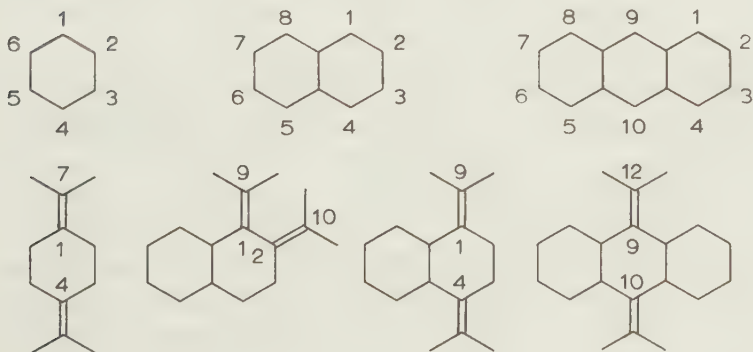
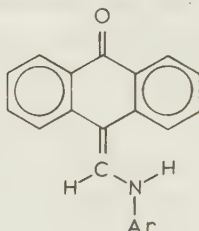
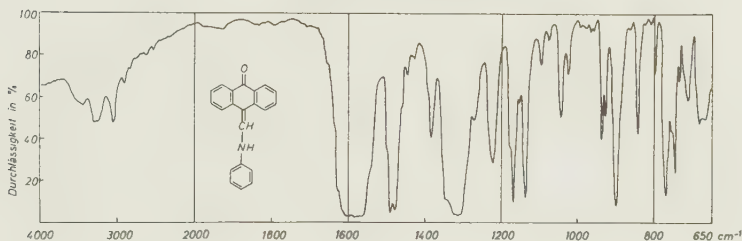


Tabelle 18



Nr.	Arylrest Ar	Schmelzp. °C (Lit.)	Aussehen (umkristallisiert aus)
(XLII)	C ₆ H ₅	203°; 204° ^(6,7) 205/06 ⁽⁸⁷⁾	zinnoberrote, glänzende Blättchen (Benzol)
(XLIII)	o-C ₆ H ₄ -OCH ₃	176° -	rotbraune, glänzende Prismen (Anisol)
(XLIV)	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	220° -	karminrote, glänzende Blättchen (Anisol)
(XLV)	o-C ₆ H ₄ -CH ₃	197° -	rubinrote, glänzende Prismen (Anisol)
(XLVI)	p-C ₆ H ₄ -Cl	254° -	orangefarbene Nadeln (Anisol)
(XLVII)	p-C ₆ H ₄ -NO ₂	272° -	dunkel-zinnoberrote, glänzende Blättchen (Anisol)
(XLVIII)	1-Naphthyl	244° -	zinnoberrote, glänzende Nadeln (Butylacetat)
(XLIX)	2-Pyridyl	190° -	orangefarbene, glänzen- de Prismen oder Blätt- chen (wenig Anisol)

Spektren von 10-Anilinomethylen-anthron (XLII) und von
10-(p-Anisidinomethylen)-anthron (XLIV)

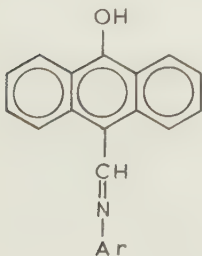


IR-Spektrum von (XLII), fest, in KBr

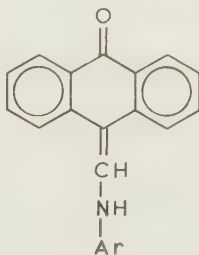
UV-Spektrum von (XLIV) in Dioxan, d = 1 cm, $1,47 \cdot 10^{-5}$ molar

λ_{max} (nm)	244	354	450
ϵ	57.000	20.000	40.800

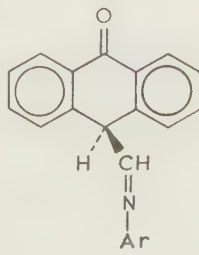
Für die 10-(N-Aryl)-aminomethylen-anthrone (XLII) - (XLIX) sind die drei Strukturen (a), (b) und (c) denkbar:



(a)



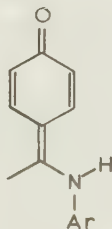
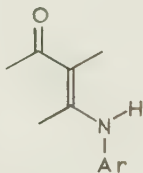
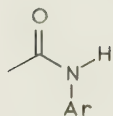
(b)



(c)

Die von E. B. KNOTT (6,7) angegebene Formel (a) wurde von L. NÉDELEC und J. RIGAUDY (87) in eingehenden Untersuchungen widerlegt; die französischen Autoren wiesen eindeutig die Struktur eines ω -Aminochinomethans (b) nach.

Im IR-Spektrum zeigt sich, daß ω -Aminochinomethane mit Enaminoketonen strukturell verwandt sind, da beide als vinyloge Säureamide angesehen werden können und die gleichen Baugruppen (Elektronendonator D, Konjugationsbrücke C=C, Elektronenacceptor A) enthalten:



Säureamid

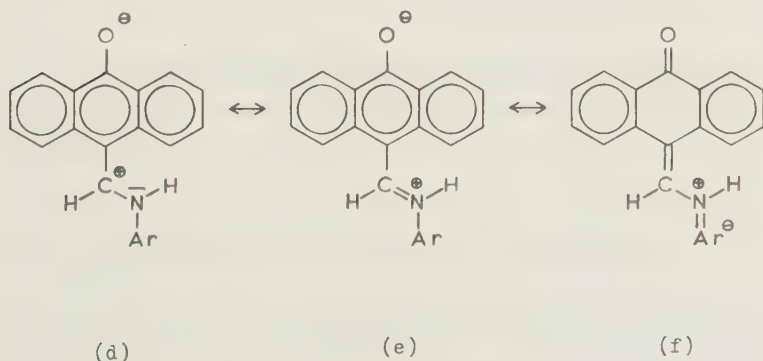
Enaminoketon

ω -Aminochinomethan

(trans-s-trans) Dien-aminoketon

Die starke Konjugation in (XLII) wird im IR-Spektrum durch die sehr breite und intensive Bande $1560 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ ausgedrückt, in der gekoppelte C=O- und C=C-Valenzschwingungsbande und Aromatenbande 1600 cm^{-1} vereinigt sind, und durch die ebenfalls sehr intensive Aromatendoppelbande $1468/1491 \text{ cm}^{-1}$. Das konjugierte System muß noch ausgedehnter sein als in N-Aryl-enaminoketonen, deren gekoppelte C=O-Valenz-

schwingung in KBr zwischen 1620 und 1645 cm^{-1} auftritt (s. S. 62); dagegen sind die gekoppelten C=O-Valenzschwingungsbanden der N-Pyrimidyl-enaminoketone (XV) $1620 - 1645\text{ cm}^{-1}$ (S. 63) und (XIX) $1620 - 1630\text{ cm}^{-1}$ (S. 77) überraschend gut vergleichbar mit der des ω -Aminochinomethans (XLII). Der starken Kopplung der elektronenspendenden Aminogruppe entspricht die langwellige Lage der N-H-Valenzschwingungsbande $3230 - 3300\text{ cm}^{-1}$. Die Doppelbindungen der Dien-aminogruppierung sind im Ring in s-trans-Stellung fixiert, so daß das Aminoproton nicht mit der Carbonylgruppe chelatisieren kann. Daß die N-H-Valenzschwingungsbande trotzdem verbreitert auftritt, ist auf Assoziation der dipolaren Moleküle zurückzuführen. ω -Aminochinomethane sind wie alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Enaminoverbindungen mesomeriestabilisiert durch Beteiligung dipolarer Grenzformen (d,e,f) am Grundzustand (vgl. 14,21), wodurch die Elektronendichte im chinoiden Ring in Richtung eines aromatischen 6π -Systems erhöht wird wie bei ω -Aminofulvenen (s. S. 130):



Auch das UV-Spektrum von (XLIV) gibt die ausgedehnte Konjugation bei ω -Aminochinomethanen deutlich wieder in sehr langwelligen und außergewöhnlich intensiven Banden. Das langwelligste Maximum 450 nm liegt weit im sichtbaren Bereich und ist sehr intensiv (zum Vergleich: Die langwelligste Absorption von Anthrachinon hat $\lambda_{\max} = 405$ nm und $\epsilon_{\max} = 90$), die 10-Aminomethylen-anthrone (XLII) - (XLIX) sind daher orange bis dunkelrot gefärbt.

Das S. 135 wiedergegebene unkonjugierte und bedeutend energiereichere Iminon-Tautomere (c) kann nach den spektroskopischen Befunden ausgeschlossen werden. Auch die KNOTT'sche Iminolform (a) ist nicht nachweisbar, da alle ω -Aminochinomethane weder mit methanolischer Eisen(III)-chloridlösung noch mit Diazomethan reagieren. Dieses Ergebnis bestätigt die an anderen Enaminoverbindungen gewonnene Erfahrung, daß weder die mesomeriestabilisierte Struktur D-(C=C)-A (s. S. 16) noch die Lage des hypothetischen Ketimin-Enamin-Tautomeriegleichgewichts durch Abwandlung des N-Arylrestes beeinflusst werden können.

8. Präparative Grenzen der Imidoesterkondensation

Da die N-Aryl-imidoester sich als sehr vielseitig verwendbare und reaktionsfähige Komponenten bei Esterkondensationen erwiesen haben und die Art des N-Arylrestes hierbei von untergeordneter Bedeutung ist (s. S. 79), liegt die Frage nahe, bei welchen Methylenkomponenten die Grenze der Kondensierbarkeit erreicht ist. Diese Grenze wird bestimmt:

- a) durch die Reaktivität (nicht Basizität, s. S. 82) des Imidoesters und die Acidität der Methylenkomponente;
- b) durch die Bildungstendenz des Kondensationsproduktes unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Ist das entstehende Kondensationsprodukt bzw. sein Anion unter diesen Bedingungen nur wenig mesomeriestabilisiert, dann ist seine Bildungstendenz entsprechend gering.

Dazu kommt noch die Möglichkeit von Nebenreaktionen (vgl. S. 150), z. B. die Einwirkung von Basen oder von abgespaltenem Alkohol oder die Selbstkondensation der Methylenkomponente.

8.1. Umsetzung von Nitromethan und p-Nitrotoluol mit Imidoestern

Nitromethan und Nitro- bzw. Dinitrotoluole sind sehr acid, wie ihre Kondensierbarkeit mit Aldehyden und mit Amidacetalen beweist ⁽¹³⁾. Andererseits sind Nitroverbindungen sehr empfindlich gegen Basen ⁽¹²¹⁾. Auch unter schonenden Bedingungen verharzen daher die Reaktionsprodukte von Nitromethan bzw. p-Nitrotoluol mit Imidoestern; eine Enaminoverbindung läßt sich aus dem schwarzbraunen, teerigen Rohprodukt nicht isolieren.

8.2. Umsetzung von Diphenylmethan mit Imidoestern

Diphenylmethan ist das offenkettige Analoge des Fluorens. Es ist weit weniger acid als Fluoren, jedoch tritt es mit

Natriumamid noch in ein Säure-Base-Gleichgewicht (97).
Trotz dieser Acidität ist Diphenylmethan mit Imidoestern auch unter energischen Bedingungen nicht kondensierbar, da es die S. 139 genannte Bedingung nicht erfüllt: Weder das zu erwartende Kondensationsprodukt noch sein Anion sind soweit mesomeriestabilisiert, daß ihre Bildung energetisch begünstigt wäre. Dieser Unterschied zwischen Diphenylmethan und Fluoren zeigt zugleich, wie wichtig das S. 16 besprochene Bauprinzip für Entstehung und Stabilität aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Enaminoverbindungen ist.

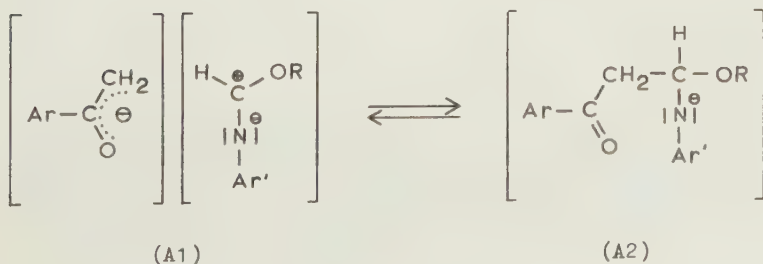
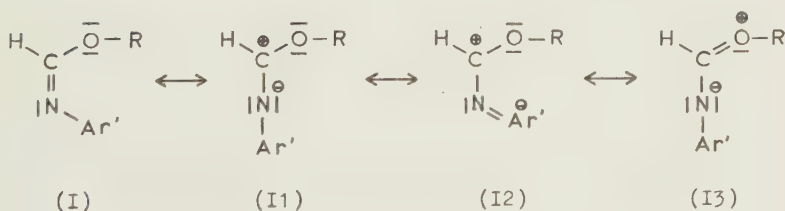
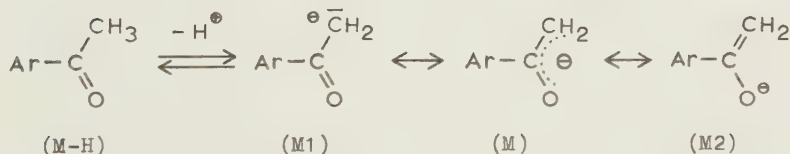
9. Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation (vgl. 24, 164)

Imidoester entsprechen in Bau und chemischem Verhalten den Carbonsäureestern, wobei N-Arylreste die Analogie zwischen Carbonyl- und Imidogruppe verstärken (s. S. 4): Imidoester lassen sich unter den gleichen Bedingungen wie Carbonsäureester mit Methylenkomponenten kondensieren, und alle Beobachtungen und Ergebnisse der vorliegenden Arbeit rechtfertigen die Annahme, daß beide Kondensationsarten mit starken Hilfsbasen nach dem gleichen Mechanismus ablaufen.

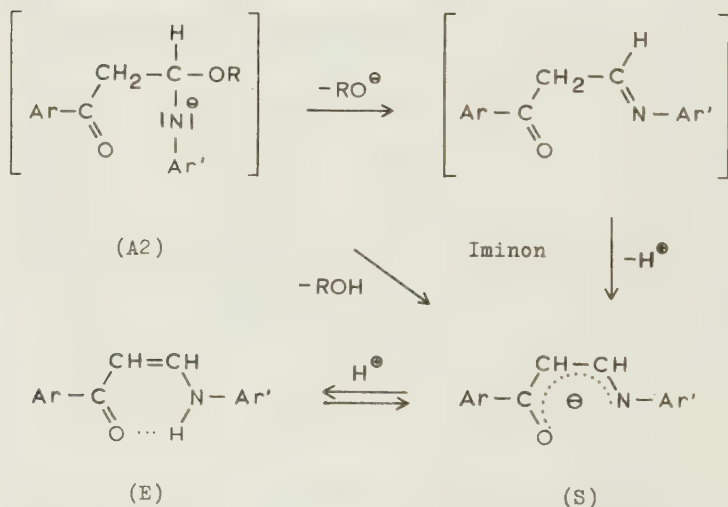
9.1. Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation mit starken Hilfsbasen

Bei Esterkondensationen ist der Zusatz einer starken Hilfsbase (Alkalimetall, -alkoholat, -amid, -hydrid) in äquimolarer Menge erforderlich, um die Methylenkomponente zu de-

protonieren. Methylenkomponenten mit der Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ (vgl. S. 7) kondensieren unter den gleichen Bedingungen auch mit Imidoestern. Aus der Methylenkomponente (M-H), z. B. Acetophenon, spaltet die Hilfsbase ein Proton ab. Das hinterbleibende mesomere Anion (M;M1,2) lagert sich nucleophil an das positivierte Kohlenstoffatom eines polarisierten Imidoesters (I) an zum Addukt (A1). Dieses Addukt geht, wie bei Carbonsäureestern ⁽²⁴⁾, unter reversibler C-C-Verknüpfung in das Anion (A2) über, wenn die Elektronendichte in der Grenzform (M1) am Kohlenstoff ausreichend hoch ist.



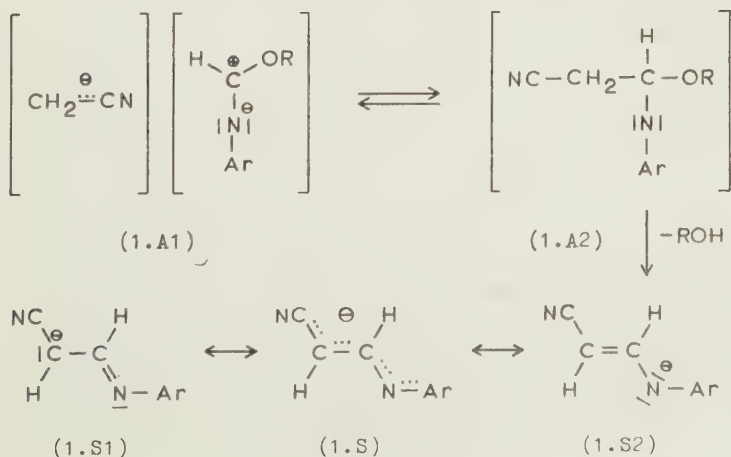
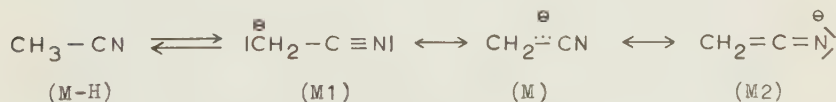
Das Anion (A2) ist nicht mesomeriestabilisiert, nicht konjugiert und trägt in O,N-acetalartiger Anordnung am gleichen Kohlenstoffatom zwei elektronenanziehende Reste. Der elektronegativere von beiden wird anionisch abgespalten, es bildet sich das Iminon-Tautomere eines Enaminoketons. Das Iminon wird im stark alkalischen Medium zum konjugierten und mesomeriestabilisierten Synion (S) deprotoniert, aus dem beim Aufarbeiten das Enaminoketon (E) entsteht. Die Reste $RO^{\ominus}$ und $H^{\oplus}$ können jedoch auch synchron abgespalten werden, so daß aus dem Anion (A2) ohne die Iminon-Zwischenstufe direkt das Synion (S) gebildet wird.



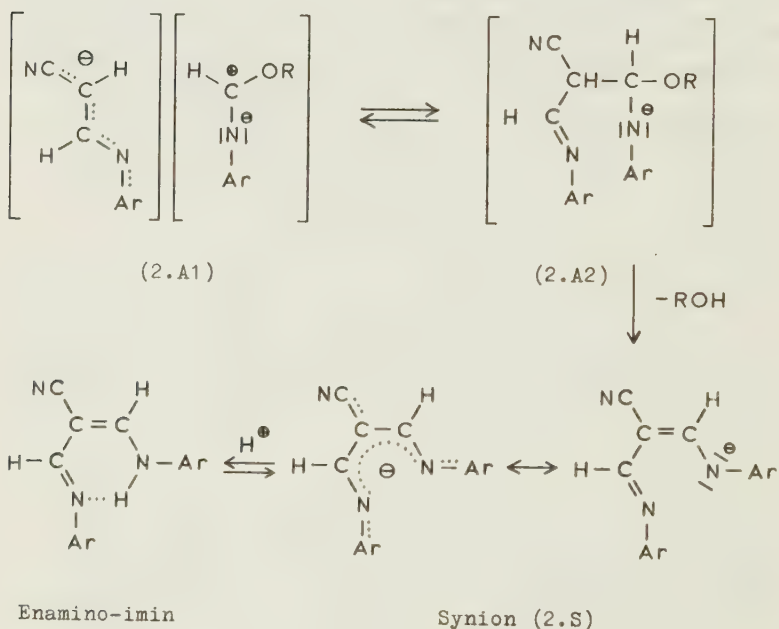
Bei Carbonsäureestern wird in analoger Reaktion das Synion einer β -Dicarbonylverbindung gebildet, von der mehrere tautomere Formen isoliert werden können im Gegensatz zum

Enaminoketon (s. S. 8 u. 33). Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Esterkomponenten ist, daß Acetonitril mit Imidoestern zweimal kondensiert, mit Carbonsäureestern nur einmal (s. S. 23).

Es ist anzunehmen, daß die Umsetzung von Acetonitril mit Imidoestern zunächst genauso verläuft, wie für Acetophenon geschildert: Acetonitril (M-H) wird durch die Hilfsbase in das mesomere Anion (M; M1,M2) überführt, das sich nucleophil an den polarisierten Imidoester (I1) anlagert; das Addukt (1.A1) geht unter reversibler C-C-Verknüpfung in das Anion (1.A2) über, aus welchem durch irreversible Alkoholabspaltung das Synion (1.S) entsteht:



Dieses "erste Synion" (1.S) kann einen weiteren polari-
sierten Carbonsäureester oder Imidoester anlagern. Das
zweite Addukt (2.A1) ist auch bei Carbonsäureestern nicht
unwahrscheinlich, trotzdem führt es nur bei Imidoestern
über ein Carbenium-carbeniat und das Anion (2.A2) unter
Alkoholabspaltung zum "zweiten Synion" (2.S):



Ob das "erste Synion" (1.S) weiterkondensiert, hängt von
folgenden Voraussetzungen ab (vgl. S. 24):

- a) Die Elektronendichte am Methylen-Anion muß ausreichend
hoch sein. Das gilt für jede Kondensation; es bedeutet

nicht nur, daß die Methylenkomponente, entsprechend der ARNDT-EISTERT'schen Forderung für Kondensierbarkeit (24, 39a, 164) genügend acid sein muß. Vielmehr muß die carbanionische Grenzform - hier (1.S1) - am Mesomeriegleichgewicht soweit beteiligt sein, daß aus (2.A1) über ein Carbenium-Carbeniat das Addukt (2.A2) gebildet werden kann. Ein Imino-Stickstoff läßt, auch wenn er arylsubstituiert ist, infolge seiner geringeren Elektronegativität eine höhere Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom zu als ein Carbonyl-Sauerstoff. Infolge der geringeren Elektronegativität von Stickstoff setzt außerdem eine vorhandene Iminogruppe einer eintretenden keinen so großen Widerstand entgegen. Daher kann das Synion (1.S) von Acetonitril mit Imidoestern noch ein zweites Mal kondensieren, das von Acetophenon nicht.

- b) Die reversibel entstehenden Zwischenstufen (2.A1) und (2.A2) sind nicht durchgehend konjugiert und besitzen daher weniger Mesomeriemöglichkeiten als das entsprechende Synion (2.S). Trotzdem müssen sie so weit mesomeriestabilisiert und energiearm sein, daß sie eine Zweitkondensation ermöglichen. Ein Aryliminorest hat jedoch einen größeren Stabilisierungseffekt durch Mesomerie als eine Carbonylgruppe.
- c) Das zweite Synion (2.S) muß energetisch besonders begünstigt sein, und zwar mehr als das "erste" (1.S), da sonst beide Kondensationsstufen isoliert werden könnten (vgl. S. 23). Das Anion eines N,N'-Diaryl-enaminoimins erfüllt diese Bedingung in besonderer Weise.

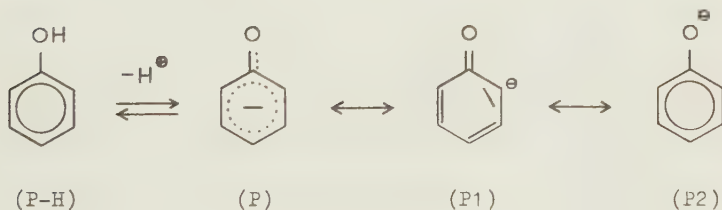
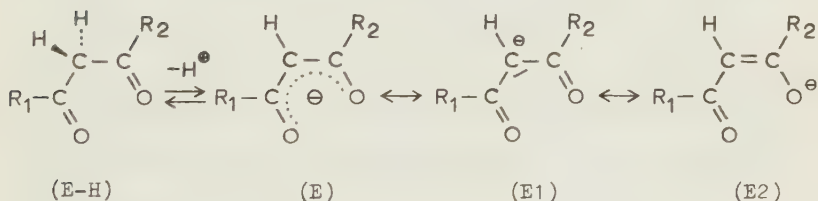
9.2. Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation mit schwachen Hilfsbasen

Bei ausreichender Acidität (vgl. S. 7) kann die Methylenkomponente bereits von schwachen Hilfsbasen, z. B. von tertiären Aminen, deprotoniert werden zum mesomeren Anion, das dann genauso, wie S. 142 für Acetophenon beschrieben, mit Imidoestern reagiert. Hierbei kann der Imidoester auch selbst als Protonenacceptor mitwirken (vgl. S. 148), während er in Gegenwart von Anionen starker Hilfsbasen wie $\text{RO}^\ominus$, $\text{NH}_2^\ominus$ sicher nicht dazu in der Lage ist. Ein entsprechender Mechanismus für Carbonsäureester als Protonenacceptoren wurde von F. ARNDT und L. LOEWE ⁽¹²²⁾ vorgeschlagen.

9.3. Reaktionsmechanismus der Imidoesterkondensation ohne Hilfsbasen

Mit Phenolen ^(6,7) und β -Dicarbonylverbindungen ⁽⁸⁾ kondensieren Imidoester ohne Hilfsbasen, da sie selbst schwach basisch sind und das Säureproton von Phenolen und Enolen addieren können. Voraussetzung für die Kondensation ist jedoch auch hier, wie bereits S. 144 besprochen, eine ausreichend hohe Elektronendichte am negativierten Kohlenstoffatom der mesomeren Anionen (E) und (P) im Sinne der S. 147 abgebildeten Grenzformen (E1) und (P1). Enolisierte β -Dicarbonylverbindungen können ja als vinyloge Säuren aufgefaßt werden (s. S. 33), wobei ein Zusammenhang besteht zwischen Leichtigkeit der Protonenabspaltung und Anteil der

O-anionischen Grenzformen (E2) und (P2). Der Anteil der zur Kondensation erforderlichen carbanionischen Grenzformen am Mesomeriegleichgewicht hängt ab von den Substituenten (R_1 , R_2 , Substituenten am aromatischen Rest, Art des aromatischen Systems, vgl. S. 36) und vom Reaktionsmedium (Lösungsmittel und Stärke der anwesenden Base).



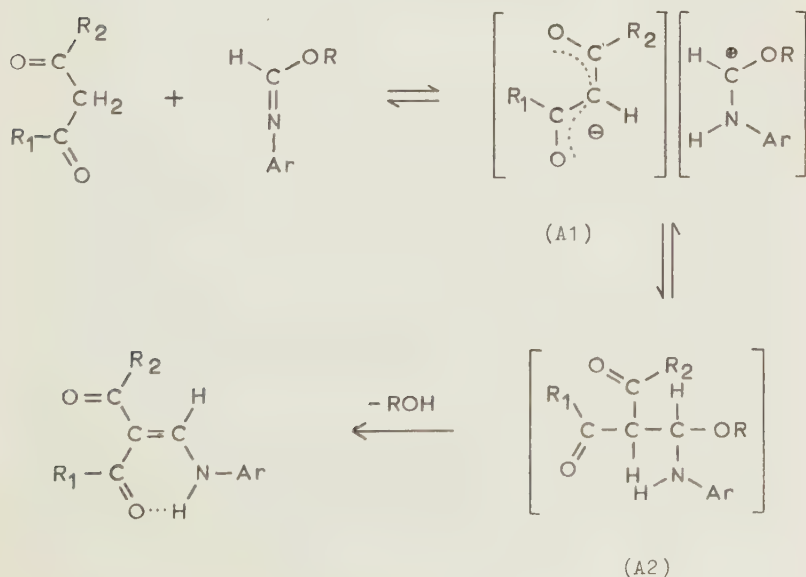
Ist die Elektronendichte am negativierten Kohlenstoffatom zu gering, weil die Grenzform (E2) bzw. (P2) zu sehr überwiegt, dann bildet sich zwar sehr leicht ein ionisches Addukt, das mit den Salzen zwischen Carbonsäuren und Imidoestern vergleichbar ist, die Reaktion bleibt jedoch auf dieser Stufe stehen. Hierbei ist bemerkenswert, daß hoch-enolisierte β -Dicarbonylverbindungen wie Dibenzoylmethan,

bei denen auch im Anion eine besonders hohe Negativierung der Sauerstoffatome anzunehmen ist, mit Imidoestern zwar quantitativ, aber nur zögernd reagieren, und daß sie in Gegenwart starker Hilfsbasen wie Natriummethylat überhaupt nicht kondensieren, ebenso wenig wie Phenole in Form ihrer Natriumsalze (vgl. 24). So läßt sich auch die Beobachtung von N. H. CROMWELL und I. H. WITT (124) deuten, welche bei der Umsetzung von β -Diketonen mit Aminen zu Enaminoketonen feststellten, daß gerade das hochenolisierte Dibenzoyl-methan mit dem stark basischen Piperidin zwar ein salzartiges Addukt gibt, aber kein Enaminoketon. Die Autoren interpretieren diesen Befund allerdings so, daß für die Enaminoketonbildung dieses salzartige Addukt nicht von Bedeutung sei. Mit der Dualreaktivität tautomerer Verbindungen befassten sich A. N. NESMEJANOW und M. I. KABATSCNIK (125). Sie kommen zu dem Schluß, daß bei einem Reaktanden mit stark ionischer Bindung zwischen Sauerstoff und Metall ein stark elektrophiles Reagenz schnell und am Sauerstoff reagiert, ein schwach elektrophiles dagegen schneller am Kohlenstoff als am Sauerstoff. Bei schwach ionischer Bindung zwischen Sauerstoff und Metall greift ein stark elektrophiles Reagenz ebenfalls schneller am Kohlenstoff an, ein schwach elektrophiles bevorzugt am Sauerstoff (vgl. 10, 24).

Bei der Imidoesterkondensation braucht der Angriff des polarisierten Esters auf das mesomere Anion (E) bzw. (P) (s. S. 147) nicht sofort zu einer elektrophilen Substitution am Carbanion zu führen, er kann vielmehr auch zunächst am Sauerstoff erfolgen zu einem O-Addukt, das sich

darauf in das kernsubstituierte C-Addukt umlagert (vgl. 123). Bei der KOLBE'schen Salicylsäuresynthese z. B. tritt ebenfalls erst ein Kohlensäurehalbester des Phenols als O-substituiertes Zwischenprodukt auf; auch die FRIES'sche Verschiebung und die CLAISEN'sche Allylumlagerung weisen entsprechende Zwischenstufen auf.

Der weitere Verlauf der Kondensation von Phenolen bzw. Enolen mit Imidoestern ist jedenfalls ähnlich wie S. 141 für Acetophenon beschrieben: Zunächst entsteht aus dem ionischen Addukt (A1) des Imidoesters mit dem Phenol bzw. Enol das unkonjugierte C-C-Addukt (A2), welches unter Alkoholabspaltung in die konjugierte Enaminoverbindung übergeht:

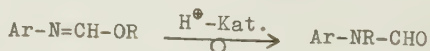


9.4. Nebenreaktionen der Imidoesterkondensation

Mehrfach wurde in der vorliegenden Arbeit auf Nebenreaktionen der Imidoesterkondensation hingewiesen; sie sollen deshalb hier nur noch einmal zusammengefaßt werden (vgl. S. 8, 50, 83, 139).

In stark alkalischem Medium kann aus dem Imidoester Alkohol abgespalten werden zum Isonitril, das am charakteristischen Geruch zu erkennen ist und beim Aufarbeiten manchmal isoliert werden kann (besonders beim Naphthyl-imidoester (9), s. S. 3). Arinbildung, z. B. durch HCl-Abspaltung aus Chlorphenyl-imidoestern, ist nicht nachweisbar; diese Imidoester neigen jedoch zu Amidinbildung, entweder durch Reaktion mit dem abgespaltenen Alkohol (wobei Orthoester und Amidin entstehen ⁽²⁾), oder durch Hydrolyse von nicht umgesetztem Imidoester beim Aufarbeiten. Der Nitrophenyl-imidoester (8) ist, ebenso wie andere Nitroverbindungen (s. S. 39), empfindlich gegen Basen und liefert in alkalischem Medium nur bei einiger Vorsicht die gewünschte Enaminoverbindung. Manche Methylenkomponenten, z. B. Essigester ⁽⁸⁾, kondensieren mit sich selbst schneller als mit Imidoestern.

Bei der Kondensation ohne Hilfsbasen muß mit Chapman-Umlagerung der Imidoester (auch Isoformamide genannt) zu Amiden gerechnet werden:



Durch o-Substituenten sterisch gehinderte Imidoester scheinen hierbei die Formylgruppe auf die Methylenkomponente, z. B. Anthron, übertragen zu können. Die Chapman-Umlagerung ist besonders begünstigt, wenn eine Säure anwesend ist oder während der Kondensation entsteht (wie bei Zusatz von Acetanhydrid). Lewissäuren sollten sowohl Imidoester als auch Methylenkomponenten für die Kondensation aktivieren. Die Komplexe von Imidoestern mit Bortrifluorid-ätherat und ähnlichen Verbindungen zersetzen sich jedoch schon bei leichtem Erwärmen unter Dunkelfärbung und starkem Geruch nach Isonitril und sind nicht zu den gewünschten Enaminoverbindungen kondensierbar (entweder wegen zu starker Bevorzugung der O-anionischen Grenzform bei der Methylenkomponente, vgl. S. 147, oder weil vermutlich auch Lewissäuren die Chapman-Umlagerung erleichtern).

10. Umsetzungen der beschriebenen N-Aryl-enaminoverbindungen

Im bisherigen Teil der vorliegenden Arbeit wurde die gemeinsame Enaminstruktur der Verbindungen (I) - (XLIX) auf spektroskopischem Weg nachgewiesen, wobei zwar cis-trans-Isomerie festgestellt wurde, aber keine Ketimin-Enamin-Tautomerie. Die im folgenden beschriebenen chemischen Untersuchungsergebnisse bestätigen die spektroskopischen Befunde. In der Literatur finden sich jedoch bis in die letzten Jahre falsch gedeutete Ergebnisse chemischer Strukturanalysen.

10.1. Umsetzung von Enaminoverbindungen mit Säuren und

Basen

Die Hydrolyse von Enaminoverbindungen der S. 15 zusammengefaßten Arten zu den entsprechenden Carbonylderivaten wurde häufig als Beweis für ihre Ketiminstruktur angeführt. Tatsächlich verseifen jedoch besonders die N-Aryl-enaminoverbindungen nicht so glatt wie Azomethine, sondern ziemlich schwer (20), und die Verseifungsprodukte können oft wegen ihrer Instabilität unter den erforderlichen energischen Bedingungen nicht isoliert werden (25). Dagegen führt die säurekatalysierte Alkoholyse zu definierten Produkten, wenn es gelingt, $=CH-NH-R$ gegen $=CH-OR'$ oder $-CR=NR'$ gegen $-CR(OR'')_2$ auszutauschen (25). Enaminoimine spalten beim Kochen mit Säuren nur ein Äquivalent Amin ab zu Enamino-carbonylverbindungen (8,25).

N-Aryl-enaminoketone lassen sich auch durch Kochen mit starken Säuren oder Laugen nicht verseifen oder werden zersetzt. Sie sind deswegen so beständig gegen Hydrolyse, weil die Elektronendichte am Stickstoff durch dipolare Grenzformen und durch Konjugation verringert ist (s. S. 12). Enaminoketone sind daher nur schwach basisch und verhalten sich auch gegenüber Alkylierungs- und Acylierungsmitteln nicht wie Amine. Bei der Umsetzung mit Säuren wird deren Proton nicht vom Stickstoff addiert, sondern vorwiegend vom Sauerstoff als dem Ort höchster Elektronendichte (39a,55,126,127).

Auch ω -Aminofulvene sind gegen Säuren und Laugen ziemlich beständig und werden erst bei längerer Einwirkung teilweise gespalten, wobei das entsprechende Arylamin anfällt. Die Aminomethylenanthrone (XLII) - (XLIX) dagegen lassen sich glatt verseifen. KNOTT (6,7) beschreibt den dabei gebildeten Niederschlag als 9-Hydroxy-anthracen-10-aldehyd, NÉDÉLEC und RIGAUDY (87) halten ihn für Dianthranol. Nach Elementaranalyse, IR-Spektrum und Ausbleiben einer Eisen-(III)chloridreaktion scheint jedoch Dianthron vorzuliegen. Die eingehenden Untersuchungen von NÉDÉLEC und RIGAUDY über das mit 10-Hydroxymethylen-anthron tautomere 10-Formyl-anthranol und seine Derivate zeigen einen außerordentlich leichten Übergang zwischen chinoider und benzoider Struktur bei dieser Gruppe von Verbindungen.

In wasserfreiem Medium verhalten sich Enaminoverbindungen schwach amphoter (vgl.25). N-Aryl-enaminoverbindungen geben mit Säuren keine beständigen Salze, sondern nur lockere Addukte. Flüchtige Säuren wie HCl werden an trockener Luft wieder vollständig abgegeben; Hydrochloride lassen sich nur bei Enamino-iminen und bei N-Pyridyl- und N-Pyrimidyl-enaminen isolieren. Die salzartigen Addukte der übrigen Verbindungen sind sehr empfindlich gegen Hydrolyse und werden bereits in feuchten Lösungsmitteln in Amin, Ameisensäure und Methylenkomponente gespalten oder bilden das ursprüngliche Enamin zurück.

ω -Aminochinomethane liefern mit Alkalien in glatter Reaktion blau bis violett gefärbte Salze, welche in der Kälte

nur langsam hydrolysieren. Mit methanolischer Eisen(III)-chloridlösung und mit Diazomethan erfolgt dagegen keine Reaktion, so daß auch in den Alkalisalzen keine Phenolatstruktur anzunehmen ist, sondern ein mesomeres Anion mit durchgehender Konjugation. Auch Lewissäuren werden von ω -Aminochinomethanen zu violetten, schwerlöslichen und leicht zu verseifenden Verbindungen angelagert.

10.2. Quaternierung von Enaminoverbindungen

Enaminoketone addieren Methyljodid (vgl. S. 160) zu leicht hydrolysierbaren Methojodiden ⁽¹²⁸⁾; sie lassen sich außerdem in Chlor-immoniumsalze ⁽¹²⁹⁾ oder in Enamin-immoniumsalze ⁽¹³⁰⁾, also vinyloge Amidiniumsalze, überführen mit der leicht spaltbaren Gruppierung $\text{-CH=N}^{\oplus}(\text{R})_2$.

10.3. Umsetzung von Enaminoverbindungen mit Aminen

Unter Säurekatalyse lassen sich Aminogruppen von Enaminoverbindungen umaminieren ^(95,131,132). Bei veränderten Reaktionsbedingungen entstehen Enaminoimine, aus denen Heterocyclen hergestellt werden können. Die Carbonylreaktionen sind jedoch infolge der dipolaren Struktur ebenso erschwert wie elektrophile Reaktionen an der Aminogruppe der Enaminoverbindungen ^(22b). Mit Semicarbazid erfolgt keine Umsetzung, Phenylhydrazin ergibt Pyrazole, und mit Hydroxylamin liefern N-alkylierte Enaminoketone Isoxazole, N-arylierte dagegen Enaminon-oxime (vgl. S. 164).

10.4. Chelatkomplexe von Enaminoverbindungen

Besonders kennzeichnend für Enaminoimine, Enaminoketone und Enamino- β -dicarbonylverbindungen sind die Farbreaktionen mit Eisen(III)chlorid und Kupfer(II)acetat. Die Eisen-(III)chloridreaktion wurde schon früher beobachtet, jedoch von einigen Autoren auf Enolisierung oder auf Hydrolyseprodukte zurückgeführt (26,29,58). Dagegen spricht, daß besonders N-Aryl-enaminoverbindungen schwer hydrolysieren, daß eine Enolisierung spektroskopisch und chemisch, z. B. mit Diazomethan, nicht nachweisbar ist, daß die Farbreaktion in annähernd neutraler Lösung und in Abwesenheit größerer Mengen von Wasser und Alkoholen am empfindlichsten ist und dann zum Nachweis benutzt werden kann, und daß sie im Gegensatz zu der von Phenolen und Enolen auf Zugabe von Alkohol verschwindet. Die Kupferkomplexe sind schwerlöslich, schokoladenbraun, und stellen nach Elementaranalyse und IR-Spektrum ionische Chelatkomplexe dar, in denen zwei Moleküle der deprotonierten Enaminoverbindung an ein Kupferion gebunden sind.

In Tabelle 19 auf S. 156 sind die aus N-Aryl-enaminoverbindungen mit methanolischer Kupfer(II)acetatlösung dargestellten Chelatkomplexe zusammengefaßt. Ähnliche Schwermetallkomplexe sind in neuerer Zeit mehrfach beschrieben worden (60-62,69,133-135), teilweise jedoch als Keto-imin-chelate bzw. als Azomethinderivate von β -Ketoaldehyden, oder als Eniminolkomplexe (s. Tautomerenformeln S. 10).

Tabelle 19

$R_1 = C_6H_5$ $Ar = 4-C_6H_4-OCH_3$			
Nr.	R ₂	Schmelzp. (Lit.)	Aussehen (umkristallisiert aus)
(L)	C ₆ H ₅	215°C -	schwarzbraune, glänzende Nadeln (Butylacetat)
(LI)	CO-C ₆ H ₅	240°C -	schwarzbraune, glänzende Blättchen (Butylacetat)
(LII)	COOC ₂ H ₅	201°C -	dunkelbraune Blättchen (wenig Isopropanol-Butyl- acetat)

Folgende Namen entsprechen den Nomenklaturregeln (s. S. 16):

(L): Kupfer-bis-[(p-anisidinomethylen)-desoxybenzoin]

Kupfer(II)-bis-[1,2-diphenyl-3-p-anisidino-propen-
(2)-on-(1)]-at

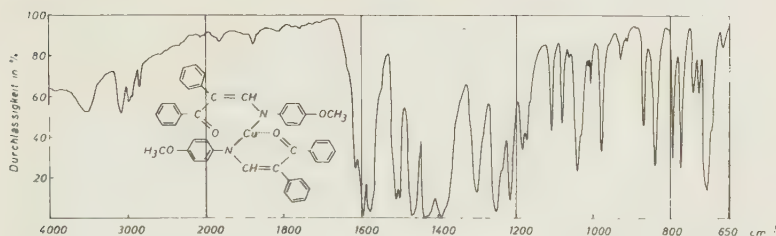
(LI): Kupfer-bis-[(p-anisidinomethylen)-dibenzoylmethan]

Kupfer(II)-bis-[1-phenyl-2-benzoyl-3-p-anisidino-
propen-(2)-on-(1)]-at

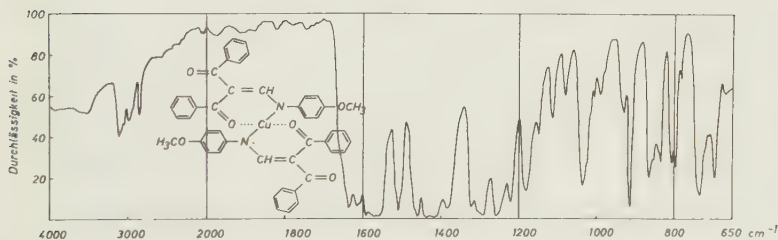
(LII): Kupfer-bis-[(p-anisidinomethylen)-benzoylessigester]

Kupfer(II)-bis-[1-phenyl-2-carbäthoxy-3-p-anisidino-
propen-(2)-on-(1)]-at

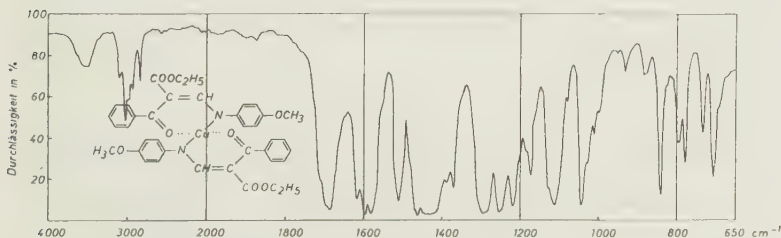
IR-Spektren der Kupferkomplexe (L) - (LII), fest, in KBr



IR-Spektrum von Kupfer-bis-[(p-anisidinomethylen)-desoxybenzoic] (L)



IR-Spektrum von Kupfer-bis-[(p-anisidinomethylen)-dibenzoylmethan] (LI)



IR-Spektrum von Kupfer-bis-[(p-anisidinomethylen)-benzoylester] (LII)

Die auf S. 157 abgebildeten IR-Spektren der Kupferkomplexe zeigen, ebenso wie die der zugrunde liegenden Enaminoverbindungen (IX), (XXII) und (XXV) (IR-Spektren S. 53, 100 u. 109; Zuordnungstabellen S. 60, 62, 84 u. 106), breite und intensive Bandenkomplexe zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} , woraus eine starke Konjugation zu entnehmen ist. Jedoch wächst beim Übergang der Enaminoverbindungen in ihre Kupferkomplexe die relative Intensität und Breite der Banden zwischen 1200 und 1500 cm^{-1} (Bereich der C-O-, C-N- und C-C-Valenzschwingungen); zwischen 1550 und 1600 cm^{-1} (Bereich der gekoppelten C=C- und C=N-Valenzschwingungen und der Gerüstschwingungen) sind die Banden ebenfalls intensiver und außerdem kurzweilig verschoben. Die Valenzschwingungsbande der zum Aminostickstoff cis-ständigen Carbonylgruppe ist schwächer und liegt bei niedrigeren Frequenzen, während die der trans-Carbonylgruppe (bei Dicarbonylverbindungen) in Lage und relativer Intensität unverändert auftritt. Das bedeutet, daß in den Kupferchelaten ein mesomeres Anion (S) (s. S. 142) vorliegt, in welchem ein stärkerer Bindungsausgleich möglich ist als in den S. 14 abgebildeten dipolaren Strukturen von Enaminoverbindungen; eine trans-ständige Carbonylgruppe scheint hieran jedoch keinen höheren Anteil zu nehmen als an den S. 91 gezeigten dipolaren Grenzformen der Enamino- β -dicarbonylverbindungen. Ob das Schwermetallion eine cyclische Delokalisierung der π -Elektronen zu einem "quasi-aromatischen" System ermöglicht, ist umstritten (vgl. S. 21) und soll hier nicht erörtert werden.

Tabelle 20: Zuordnung der wichtigsten IR-Absorptionen der N-Aryl-enaminoverbindungen (IX), (XXII) und (XXV) und ihrer Kupferkomplexe (L) - (LII); fest, in KBr

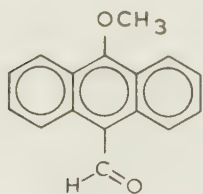
Bande in cm^{-1}					Zuordnung
(IX)	(X)	(XXII)	(LI)	(XXV)	
1495	1500	-	1500 sh	-	{ aromat. C=C N-Phenyl, gekoppelt
1520	1510	1516	1510	1519	
-	1550 sh	1548/60	{ 1550/95	1550 sh	Chelatgerüst
1540/50	1530	{ 1568/85		1560	1573
1585	1595		1585	1588	{ Chelatgerüst
1603		1600/20	1600 sh	aromat. C=C	
1630	1615		1605/18	1618/25	C=O, gekoppelt, cis
-	-	1640	1630/40	1680/95	C=O, gekopp., trans
				1700 sh	

Nr.	Bezeichnung
(IX)	p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin
(L)	Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-desoxybenzoin]
(XXII)	p-Anisidinomethylen-dibenzoylmethan
(LI)	Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-dibenzoylmethan]
(XXV)	p-Anisidinomethylen-benzoylessigester
(LII)	Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-benzoylessigester]

10.5. Alkylierung von Enaminoverbindungen

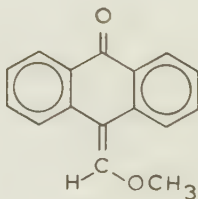
N-Aryl-enaminoimine, -ketone, - β -dicarbonylverbindungen und N-Aryl-aminomethylen-anthrone lassen sich mit Diazomethan nicht methylieren, weshalb ein zur Enolisierung führendes Tautomeriegleichgewicht auch auf chemischem Weg ausgeschlossen werden kann. Auch Säureamide, als deren Vinyloge die Enaminoketone angesehen werden können, reagieren nicht mit Diazomethan, "da ihre 'interne Mesomerie' keine Einlagerung zuläßt" (B. EISTERT ^(39a)).

Mit Dimethylsulfat bilden Enaminoketone ionische Addukte, die sich mit nucleophilen Reaktionspartnern umsetzen lassen ⁽¹³⁰⁾. Aminomethylen-anthrone lagern Dimethylsulfat zu einem ziegelroten Addukt an, das beim Aufarbeiten unter Hydrolyse in eine orangegelbe, kristalline Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt $166^{\circ}C$ übergeht. Die gleiche Verbindung (a) gewannen L. NÉDÉLEC und J. RIGAUDY ⁽⁸⁷⁾ zusammen mit einem Isomeren (b) durch Methylierung des tautomeren Hydroxymethylen-anthrone (vgl. S. 153) mit Diazomethan.



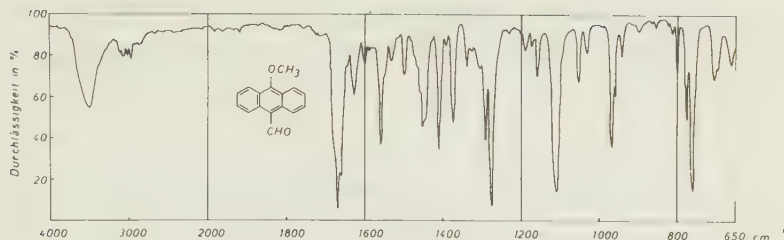
(a)

gelb, Fp $167-168^{\circ}C$



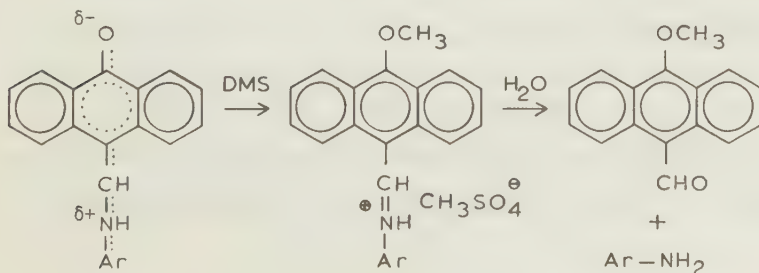
(b)

gelb, Fp $136^{\circ}C$



IR-Spektrum von 9-Methoxy-anthracen-10-aldehyd (LIII),
fest, in KBr

Die Banden im IR-Spektrum von (LIII) sind im charakteristischen Bereich zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} schmal, scharf und im Vergleich zu den übrigen Banden weniger intensiv als bei dem chinoiden Anilinomethylen-anthron (XLII) (s. S. 135) und bei Anthrachinon. Die Aldehyd-Carbonylbande liegt bei 1670 cm^{-1} . Der Übergang vom chinoiden zum benzoiden System ist in der Anthracenreihe energetisch nicht behindert (89). Das vom Dimethylsulfat übertragene Methylkation lagert sich an den negativierten Carbonylsauerstoff in der dipolaren Grenzform von (XLII) (s. S. 137); das ionische Addukt wird sodann an der Immoniumgruppe glatt hydrolysiert (s. S. 154):



Die Umsetzung von Enaminoketonen mit Methyljodid, wobei je nach den Reaktionsbedingungen O-, N- oder C-Methylierung erfolgt, ist von mehreren Autoren untersucht worden (128,136,137).

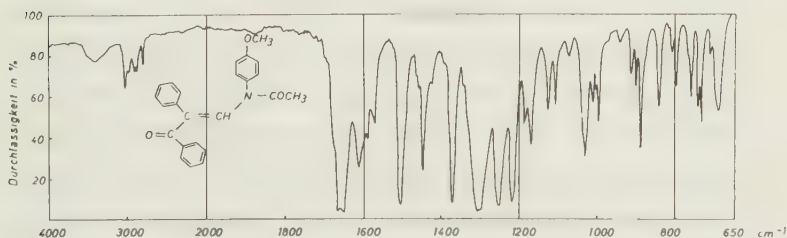
10.6. Acylierung von Enaminoverbindungen

Wie bei Alkylierungen, so erfolgt auch bei Acylierungen von Enaminoverbindungen die Substitution je nach Reagenz und Versuchsbedingungen am Sauerstoff (138, vgl. 143), Kohlenstoff (139, 140, vgl. 143) oder Stickstoff (139, 141-143). N-Aryl-enaminoketone sind durch induktive und mesomere Einflüsse des Chelatsystems und des N-Arylrestes einem elektrophilen Angriff am Stickstoff sehr schwer zugänglich (vgl. dagegen die leichte Acylierbarkeit aliphatischer Azomethine (144)). Als besonders geeignetes Acylierungsmittel hat sich Isopropenylacetat (= Aceton-enol-acetat (145)) erwiesen. Keten selbst reagiert allerdings nicht mit Enaminoketonen (140). Isopropenylacetat überführt die Enaminoketone (III) und (IX) in die N-Acetyl-derivate (LIV) und (LV) (s. S. 163). Diese sind in der Literatur nicht beschrieben. Ihre Struktur als N-Acetylenaminoketone läßt sich aus IR-Spektrum (S. 163) und chemischem Verhalten beweisen: Bei der C-Acetylierung des Enaminoketons (III) müßte das Enamino- β -diketon (XX) (s. S. 92) entstehen; dieses bildet jedoch blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 94° und zeigt im IR-Spektrum breitere und langwelligere Banden der C=O- und C=C-Valenzschwingung.

Die O-Acetylierung hingegen ergäbe ein Eniminol-acetat, das an der C=N-Gruppe beim Aufarbeiten glatt hydrolysieren würde.

Tabelle 21

$R_1-CO-C(R_2)=CH-N(R_3)-COCH_3$ $R_1 = C_6H_5 \quad R_3 = p-C_6H_4-OCH_3$			
Nr.	R_2	Schmelzpt. ° C	Aussehen (umkristallis. aus)
(LIV)	H	120°	farblose Prismen (wenig Isopropanol)
(LV)	C_6H_5	125°	farblose Prismen (Cyclohexan-Benzol)



IR-Spektrum von N-Acetyl-p-ansidinomethylen-desoxybenzoin (LV), fest, in KBr

Das IR-Spektrum von (LV) zeigt die beiden C=O-Valenzschwingungsbanden des Arylketons 1655 cm^{-1} und des tertiären

Säureamids 1670 cm^{-1} . Auch die C=C-Valenzschwingungsbande des mit Aromaten konjugierten Olefins liegt mit 1618 cm^{-1} normal. Die beiden Aromatenbanden erscheinen bei 1599 und 1510 cm^{-1} , dazu kommt die bei konjugierten Aromaten häufig zu beobachtende schwache Bande 1580 cm^{-1} .

N-Acyl-enaminoketone sind auch zugänglich aus Trisacylaminomethanen mit Ketonen ⁽¹⁴⁾ oder aus Hydroxymethylenketonen mit Säureamiden ^(98b).

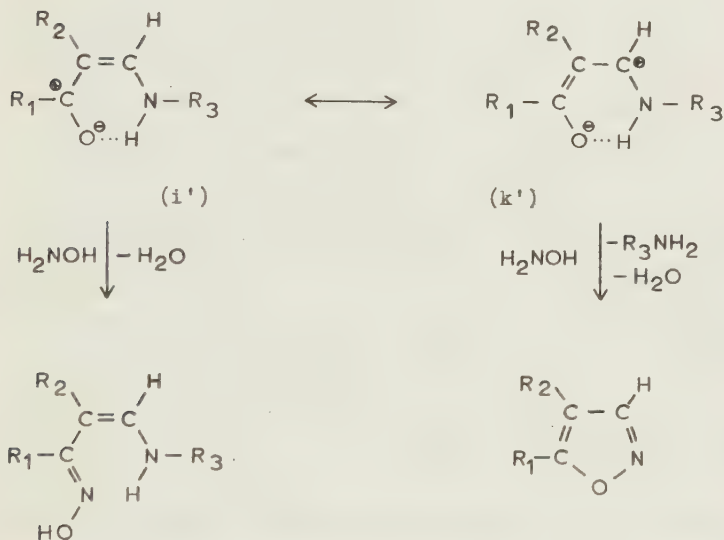
10.7. Cyclisierungen von Enaminoverbindungen

Enaminoimine reagieren unter Ringschluß mit Cyanacetamid zu Dihydropyridinen ⁽⁸⁾, mit Phenylhydrazin zu Pyrazolen ^(8,31). Enaminoketone cyclisieren beim Erhitzen mit Arylaminen in Gegenwart von Proton- oder Lewissäuren zu Chinolinen ^(26,27,31,72,vgl.146). Sie können auch mit sich selbst ⁽¹⁴⁷⁾ oder mit Chlorvinylketonen ⁽¹⁴⁸⁾ zu Pyridinen umgesetzt werden; Enaminoketone mit kondensierten N-Arylresten bilden Benzochinolone ^(149,vgl.146) oder Phenanthridine ⁽¹⁵⁰⁾. Mit Acetylendicarbonsäureester reagieren Enaminoketone zu Pyrrolidinen ⁽¹⁵¹⁾, mit Chinonen zu Indolen oder Cumaronen ⁽¹⁵²⁾, mit Phenylhydrazin zu Pyrazolen ^(98a,153), mit Hydroxylamin zu Isoxazolen ^(19,29,154,vgl.24).

Hydroxylamin kann bei Enaminoketonen an zwei Stellen angreifen:

- 1) in der Grenzform (i') am positivierten Kohlenstoffatom C-1 zum Oxim (normale Carbonylreaktion);

2) in der Grenzform (k') am positivierten Kohlenstoffatom C-3 zum substituierten Hydroxylamin (1,4-Addition am ungesättigten Keton, gefolgt von Umaminierung):



Wie die Stellung der Substituenten R_1 und R_2 im Isoxazol erkennen läßt, wird dieses nicht nach 1) über das Oxim gebildet, sondern nach 2) unter nucleophiler Verdrängung von R_3-NH_2 durch $HO-NH_2$ zum Hydroxylaminovinylnketon, das sich zum 4,5-disubstituierten Isoxazol cyclisiert.

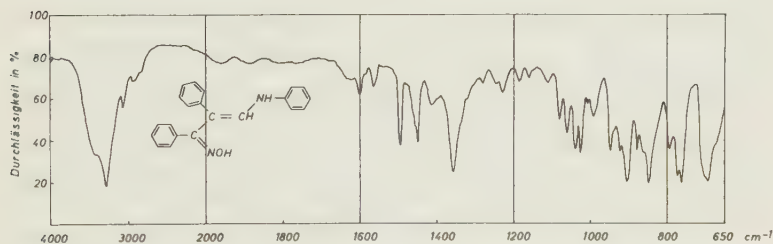
Bei der Pyrazolbildung muß, entsprechend der Substitution des Endproduktes, ebenfalls primär ein nucleophiler Angriff auf das Kohlenstoffatom C-3 angenommen werden, und nicht ein Phenylhydrazon als Zwischenstufe. Auch die Umaminierung von Enaminoketonen (s. S. 154), wie Pyrazol-

und Isoxazoldarstellung in alkoholischer Lösung vorgenommen, geht von einer nucleophilen Addition des Amins an das Kohlenstoffatom C-3 aus. Ferner greift der Ringschluß von Enaminoimininen zu Chinolinen am C-Atom 3 an (31).

Aus der Cyclisierungsrichtung bei der Pyrazol- und Isoxazolbildung kann geschlossen werden, daß die Carbonylreaktionen von Enaminoketonen durch Mesomerie behindert sind. Andererseits kann unter veränderten Reaktionsbedingungen ein Angriff auf das positivierte Kohlenstoffatom C-1 nachgewiesen werden. So führt die Einwirkung von Arylaminen auf Enaminoketone in Abwesenheit von Alkoholen nicht zu umaminierten Enaminoketonen, sondern zu Enaminoimininen, bzw. durch deren Cyclisierung zu Chinolinen, und Hydroxylamin gibt in Gegenwart von Pyridin nicht das Isoxazol, sondern das Enaminoketon-oxim.

Die Oximbildung ist einmal auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückzuführen, denn Pyridin als polares Solvens schwächt die Chelatisierung von Enaminoketonen (vgl. den Einfluß von Dimethylsulfoxid auf die cis-trans-Isomerie von Enaminoketonen, S. 47) und begünstigt durch Polarisierung der Carbonylgruppe die Resonanzform (i'). Andererseits hat ein N-Arylrest im Enaminoketon erheblichen Einfluß auf das Mesomeriegleichgewicht (i',k'), da bei Arylsubstitution der Aminogruppe die Resonanzform (k') einen größeren Konjugationsverlust bedeutet als (i'). Das trägt dazu bei, daß N-Aryl-enaminoketone mit Hydroxylamin in Gegenwart von Pyridin Oxime bilden.

Anilinomethylen-desoxybenzoin (VII) gibt beim Erhitzen mit Hydroxylammoniumchlorid in Pyridin-Äthanol (die allgemeine Arbeitsvorschrift stammt von J. MEISENHEIMER und E. MAHLER (156)) das Oxim (LVI). Dieses bildet nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 159°C .



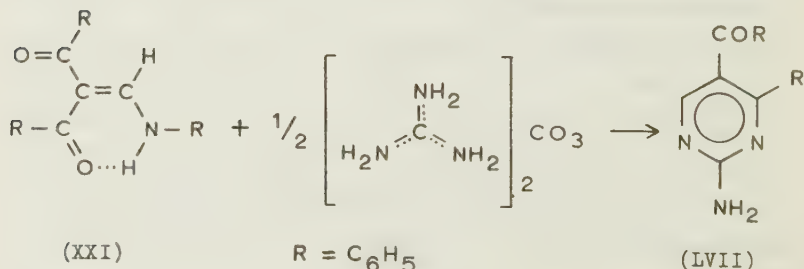
IR-Spektrum von Anilinomethylen-desoxybenzoin-oxim (LVI), fest, in KBr

(LVI) besitzt, wie aus der geringen Intensität der Banden zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} zu schließen ist, keine durchgehende Konjugation (vgl. IR-Spektrum von (VII), S. 57). Die Aromatenbanden treten bei 1495 und 1600 cm^{-1} auf, die olefinische C=C-Valenzschwingung bei 1566 cm^{-1} , die C=N-Valenzschwingung zwischen 1620 und 1640 cm^{-1} . N-H- und O-H-Valenzschwingungen erscheinen bei 3290 und 3400 cm^{-1} .

N-Aryl-enaminoketone und -enaminoester lassen sich zu Hydroxychinolinen cyclisieren (105a,157) (vgl. Chinolinsynthesen von A. COMBES, L. KNORR und KONRAD-LIMPACH (24,106)). Auch Pyrimidine sind aus Enaminoestern zugänglich (158, vgl.159).

Enamino- β -diketone setzen sich mit Guanidincarbonat in Alkoholen um zu 2-Amino-5-acyl-pyrimidinen ⁽⁸⁾. Diese Pyrimidinbildung greift im Sinne einer Umaminierung am Kohlenstoffatom C-3 an, der Ringschluß erfolgt mit einer der beiden Carbonylgruppen, während die zweite nicht reagiert. Dieser Vorgang kann keinesfalls so verstanden werden, wie von G. STOLPA ⁽⁸⁾ angenommen, daß die Cyclisierung aus der Azomethinform eines α -Formyl- β -diketons heraus erfolgt, "wobei die größere Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber den ketonischen Carbonylgruppen im Molekül auch in der Anilform erhalten bleibt". Andererseits stellt G. STOLPA nämlich fest, daß das gleiche Enamino- β -diketon mit DNP nur an den "freien Carbonylgruppen" reagiert.

Während Enaminoimine ⁽⁸⁾ und Enaminoketone auch bei tagelangem Erhitzen mit Guanidincarbonat keine Umsetzung zeigen, sind aus Enamino- β -diketonen 5-Acyl-2-aminopyrimidine gut zugänglich. Das Anilinomethylen-dibenzoylmethan (XXI) läßt sich mit Guanidincarbonat ringschließen zum 2-Amino-4-phenyl-5-benzoyl-pyrimidin (LVII), das aus Isopropanol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 167° C kristallisiert.



Experimenteller Teil

11. Hinweise zur Darstellung und Reinigung von Ausgangs-
stoffen

11.1. N-Aryl-formimidoäthylester (1) - (13) (3,4,5)

In einem 1 l - Zweihalskolben, der mit einer Siedekapillare und einer Vigreuxkolonne versehen ist, werden 2 Mol Arylamin, 444 g (3 Mol) Orthoameisensäuretriäthylester und 1 g p-Toluolsulfosäure auf 110° erhitzt. Der bei der Reaktion abgespaltene Alkohol wird abdestilliert, die berechnete Menge von 230 ml geht in 4 - 5 Stunden über, wobei die Temperatur des Heizbades allmählich auf 130 bis 140° gesteigert wird. Das Reaktionsgemisch läßt man dann wieder etwas erkalten, legt ein gebrochenes Wasserstrahlvakuum von 40 Torr an, destilliert unter diesem Druck den nicht umgesetzten Orthoameisenester bei 65° ab, und dann im vollen Wasserstrahlvakuum oder im Vakuum der Ölpumpe den Imidoester. Um Chapman-Umlagerung zu vermeiden, soll die Temperatur im Heizbad hierbei nicht über 140° steigen. Der Destillationsrückstand besteht hauptsächlich aus N,N'-Diarylformamidin. In einer braunen Schliff-Flasche ist der Imidoester mehrere Monate lang haltbar, sollte jedoch dann nochmals destilliert werden.

Tabelle 22 zeigt die nach dieser allgemeinen Methode gewonnenen Imidoester (1) - (7) und (9) - (13):

Tabelle 22

Nr.	Arylrest	Mol.- gew.	Fp. °C	Kp. °C/Torr	Ausbeu- te %
(1)	C_6H_5	149	-	96°/12	80
(2)	$2-C_6H_4-OCH_3$	179	-	68°/0,01	51
(3)	$4-C_6H_4-OCH_3$	179	-	104°/0,5	81
(4)	$2-C_6H_4-CH_3$	163	-	48°/0,03	85
(5)	$4-C_6H_4-CH_3$	163	-	59°/0,03	86
(6)	$2-C_6H_4-Cl$	183,5	-	73°/0,03	74
(7)	$4-C_6H_4-Cl$	183,5	29°	56°/0,01	78
(8)	$4-C_6H_4-NO_2$	194	73°	98°/0,03	96 ⁽⁺⁾
(9)	1-Naphthyl	199	32°	94°/0,01	51
(10)	2-Pyridyl	150	-	45°/0,1	53
(11)	2-Pyrimidyl	151	44°	72°/0,05	25
(12)	$2,6-C_6H_3Cl_2$	218	-	77°/0,03	80
(13)	$2,4-C_6H_3Cl_2$	218	48°	80°/0,02	73

⁺) nur nach modifizierter Methode zugänglich

N-(p-Nitrophenyl)-formimidoäthylester (8)

In einem 500 ml - Rundkolben mit Magnetrührer und Destillationsapparat werden 20 g (0,15 Mol) p-Nitranilin, 50 g (0,35 Mol) Orthoameisenester, 0,5 g p-Toluolsulfosäure und 130 ml phenolfreies Anisol unter Rühren auf 130° erhitzt. Die Alkoholabspaltung beginnt bei 115° und dauert eine Stunde. Dann zieht man bei 130° Heizbadtemperatur und ge-

drosseltem Vakuum Anisol und überschüssigen Orthoameisenester ab. Bei der anschließenden Destillation des Imidoesters in einen vorgeheizten Säbelkolben darf die Heizbadtemperatur nicht unter 130° sinken, da sonst der Imidoester auskristallisiert; ein Verstopfen der Apparatur kann daher nur bei rascher Destillation vermieden werden. Der Nitrophenyl-Imidoester verliert nach wenigen Tagen seine Kondensierbarkeit, wird unlöslich in warmem Benzol und Anisol und muß dann nochmals destilliert werden.

11.2. Desoxybenzoin

Diese Verbindung ist in einer Friedel-Crafts-Reaktion aus Phenylelessigsäurechlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid zugänglich (160).

11.3. Benzoylaceton

Benzoylaceton kann nach verschiedenen Verfahren durch Kondensation von Aceton mit Benzoesäureäthylester oder von Acetophenon mit Essigester hergestellt werden (vgl. 161).

11.4. Dibenzoylmethan

Diese Methylenkomponente entsteht durch Kondensation von Acetophenon mit Benzoesäureester (162).

11.5. Benzoylessigsäureäthylester

Der handelsübliche Benzoylessigester ist mit Imidoestern nur schlecht kondensierbar. Zur Reinigung wird er mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zweimal im gedrosselten Ölpumpenvakuum destilliert, wobei die Heizbadtemperatur 160° nicht überschreiten soll.

12. Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen

12.1. Enamino-imine

p-Anisidinomethylen-cyanacetaldehyd-p-methoxyanil (I)

Ansatz: 8,1 g (0,2 Mol) Acetonitril
35,8 g (0,2 Mol) Imidoester (3)
7,8 g Kalium
100 ml absolutes Benzol

Das Kalium wird in 50 ml Benzol unter Stickstoff in kleine Stücke geschnitten und in einen 250 ml - Dreihalskolben gebracht. Dieser ist mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler und Trockenröhrchen (KOH-Füllung) versehen. Man erhitzt im Ölbad unter Stickstoff, bis das Kalium völlig geschmolzen ist. Dann wird der Rührer mit hoher Geschwindigkeit gestartet, um das Kalium im Benzol zu suspendieren. Schließlich läßt man das Gemisch von Ace-

tonitril, Imidoester und restlichem Benzol im Verlauf einer Stunde zutropfen und rührt noch drei Stunden weiter bei 100° Ölbadtemperatur. Das Reaktionsgemisch bleibt unter Stickstoff bei Raumtemperatur über Nacht stehen, Rühren ist nicht erforderlich. Schließlich werden unter Ausenkühlung mit Eiswasser 12 g Eisessig zugetropft. Das neutralisierte Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Wasser durchgerührt, mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen; ein evtl. ausfallender Niederschlag wird verworfen, falls er in benzolischer Lösung mit methanolischem Kupferacetat keine dunkelgrüne Farbreaktion gibt. Die Benzolphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand erstarrt im Kühlschrank zu einem gelbbraunen Kristallbrei, der abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und sogleich aus Benzol-Petroläther oder aus Isopropanol umkristallisiert wird, da er sich in unreinem Zustand rasch braun färbt. Die reine Verbindung bildet leuchtend zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 130-131° (+).

Ausbeute 25 g (81 % der Theorie aus Imidoester)

4,318 mg Substanz	11,137 mg CO ₂	2,169 mg H ₂ O
4,032 mg Substanz	0,477 ml N ₂ bei 27° und 742 Torr	
C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂	ber. C 70,33	H 5,57 N 13,25
(307,360)	gef. C 70,39	H 5,62 N 13,14

(+) Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Bock-Monoskop bestimmt und unkorrigiert angegeben

p-Chloranilinomethylen-cyanacetaldehyd-p-chloranil (II)

Ansatz: 4 g Acetonitril (0,1 Mol)
 17 g Imidoester (7) (0,1 Mol)
 2,4 g Natriumhydrid (0,1 Mol)
 100 ml absolutes Benzol

In die bei (I), S. 172, beschriebene Apparatur bringt man 2,4 g Natriumhydrid in Form von 12 g einer 20 %igen Suspension in Weißöl, die man mit 50 ml Benzol verdünnt. Nach dem Vorheizen auf 100° Ölbadtemperatur verfährt man, wie unter (I) beschrieben. Auch das Aufarbeiten erfolgt wie bei (I); zur Neutralisation sind 6 g Eisessig erforderlich. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man das reine Enaminoimin in intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 197-198°.

Ausbeute 14 g (89 % der Theorie aus Imidoester)

4,312 mg Substanz	9,657 mg CO ₂	1,340 mg H ₂ O
3,200 mg Substanz	0,373 ml N ₂ bei 27° und 736 Torr	
C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ N ₃	ber.	C 60,77 H 3,51 N 13,29
(316,206)	gef.	C 61,12 H 3,47 N 12,85

12.2. Enaminoketone

p-Anisidinomethylen-acetophenon (III)

Ansatz: 12 g Acetophenon (0,1 Mol)
 62 g Imidoester (3) (0,35 Mol; 0,1 Mol = 18 g)

7,8 g Kalium (0,2 Mol; 0,1 Mol = 3,9 g)
100 ml absolutes Benzol

Zur Reaktion sind jeweils nur die in Klammern angegebenen 0,1-molaren Mengen der Komponenten erforderlich. Durch den Überschuß sollte eine zweifache Kondensation wie bei (I) erreicht werden (s. S. 39).

Die Umsetzung wird, wie bei (I) beschrieben, durchgeführt; Eintropfzeit zwei Stunden bei 80° Ölbadtemperatur. Über Nacht wird die Temperatur unter Rühren auf 60° gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei (I), zur Neutralisation sind 12 g Eisessig erforderlich. Aus der eingeeengten benzolischen Phase sind durch wiederholten langsamen Zusatz von Cyclohexan mehrere Kristallfraktionen erhältlich, die man durch die Intensität der Farbreaktion mit Kupferacetat wie (I) auf Amidinfreiheit prüft. Die vereinigten Niederschläge werden mit Benzol-Cyclohexan gewaschen und aus Benzol-Cyclohexan oder aus Isopropanol umkristallisiert. Die reine Verbindung bildet leuchtend grünlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 145-146°.

Ausbeute 24,5 g (97 % der Theorie aus Acetophenon)

4,307 mg Substanz	11,981 mg CO ₂	2,312 mg H ₂ O
8,767 mg Substanz	0,452 ml N ₂ bei 28° und 746 Torr	
C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	ber. C 75,86	H 5,97 N 5,53
(253,308)	gef. C 75,92	H 6,00 N 5,73

p-Chloranilinomethylen-acetophenon (IV)

Ansatz: 12 g Acetophenon (0,1 Mol)
 51 g Imidoester (7) (0,3 Mol; 0,1 Mol = 18,4 g)
 7,2 g Natriumhydrid (0,3 Mol als 28,8 g 20 %ige
 Suspension; 0,1 Mol = 2,4 g bzw. 9,6 g)
 100 ml absolutes Benzol

Wie bei (III) sind nur die 0,1molaren Mengen der Komponenten erforderlich, da auch dieser Versuch zu zweifacher Kondensation führen sollte.

Durchführung wie bei (I) und (II). Eintropfzeit drei Stunden bei 130°, dann weitere fünf Stunden bei 130° rühren, über Nacht bei Raumtemperatur stehen lassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei (I), zur Neutralisation sind 18 g Eisessig erforderlich. Beim Aufarbeiten fallen mehrere Kristallfraktionen an, die wie (I) mit Kupferacetat auf Amidinfreiheit geprüft werden. Das reine Enaminoketon bildet nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol mattgelbe, mikrokristalline Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

Ausbeute 24 g (93 % der Theorie aus Acetophenon)

4,180 mg Substanz	10,701 mg CO ₂	1,847 mg H ₂ O
4,651 mg Substanz	0,244 ml N ₂ bei 28° und 734 Torr	
C ₁₅ H ₁₂ ClNO	ber. C 69,89	H 4,69 N 5,43
(257,731)	gef. C 69,86	H 4,72 N 5,74

p-Nitranilinomethylen-acetophenon (V)

Ansatz: 6 g Acetophenon (0,05 Mol)
 10 g Imidoester (8) (0,05 Mol)
 2 g Natriumamid (0,05 Mol; als 8 ml 30 %ige
 Suspension in Benzol)
 150 ml absolutes Benzol

Die Natriumamid-Suspension wird mit 50 ml Benzol in die bei (I) beschriebene Apparatur gegeben. Dann erwärmt man auf 50° und läßt die Lösung von Imidoester und Acetophenon in 100 ml heißem Benzol zutropfen; der Tropftrichter wird dabei mit einem Föhn beheizt, um das Auskristallisieren des Imidoesters zu verhindern. Danach hält man die Temperatur noch drei Stunden unter Rühren auf 50°. Nach dem Erkalten wird das violette Reaktionsgemisch sofort mit ca. 8 g Eisessig neutralisiert, wobei die Farbe nach Rotbraun umschlägt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei (I). Das dunkelbraune Rohprodukt wird mit Aceton gewaschen und aus Essigester unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält mikrokristalline, ockerfarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

Ausbeute 9,6 g (67 % der Theorie)

3,945 mg Substanz	9,707 mg CO ₂	1,569 mg H ₂ O		
3,327 mg Substanz	0,304 ml N ₂ bei 25° und 741 Torr			
C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	ber.	C 67,15	H 4,51	N 10,44
(268,282)	gef.	C 67,15	H 4,45	N 10,20

N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-acetophenon (VI)

Ansatz: 4 g Acetophenon ($\frac{1}{30}$ Mol)
 5 g Imidoester (10) ($\frac{1}{30}$ Mol)
 2,5 ml Natriumamid-Suspension ($\frac{1}{30}$ Mol)
 100 ml absolutes Benzol

Durchführung wie bei (II). Das Natriumamid wird mit 50 ml Benzol vorgegeben, die Lösung von Acetophenon und Imidoester in 50 ml Benzol bei 90° in 30 Minuten zugetropft. Danach rührt man das orangefarbene Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei 90° und läßt es über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Neutralisation mit ca. 10 g Eisessig und Aufarbeitung wie bei (I). Nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man mattgelbe Kristallkörner vom Schmelzpunkt 126° .

Ausbeute 7,5 g (84 % der Theorie)

4,883 mg Substanz	13,389 mg CO ₂	2,376 mg H ₂ O
3,242 mg Substanz	0,370 ml N ₂ bei 26° und 730 Torr	
C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O	ber. C 74,98	H 5,39 N 12,50
(224,262)	gef. C 74,83	H 5,44 N 12,51

N-Aryl-aminomethylen-desoxybenzoine (VII) - (XV)

Ansatz: äquimolare Mengen Desoxybenzoin und Imidoester,
 z. B. 0,05 Mol Desoxybenzoin
 0,05 Mol Imidoester
 5 Tropfen Tributylamin

Die Komponenten werden in einer kleinen Destillationsap-

Tabelle 23: N-Aryl-aminomethylen-desoxybenzoine (VII) - (XV); $C_6H_5-CO-C(C_6H_5)=CH-NH-Ar$

Nr.	Arylrest Ar	Ansatz (Mol)	Ausbeute % d. Th. (Hilfsb.)	Reaktions-		Schmelz- punkt ° C	Aussehen (umkristallisiert aus)
				temp. ° C	dauer Std.		
(VII)	C_6H_5	0,03	78 Pyridin	210	2,5	92	leuchtend zitronengelbe Nadeln (wenig Cyclohexan)
(VIII)	$o-C_6H_4-OCH_3$	0,01	94 Tribut.am.	200	2	140	kanariengelbe Blättchen (Benzol-Cyclohexan)
(IX)	$p-C_6H_4-OCH_3$	0,05	79 Tribut.am.	200	1,5	135	leuchtend gelbe Blättchen (Isopropanol)
(X)	$p-C_6H_4-CH_3$	0,02	88 Tribut.am.	200	2	129	zitronengelbe Nadeln (wenig Cyclohexan)
(XI)	$p-C_6H_4-Cl$	0,01	67 Pyridin	200	2,5	153	kräftig zitronengelbe Prismen (Cyclohexan)
(XII)	$p-C_6H_4-NO_2$	0,025	93 Tribut.am.	200	3	216	orangefarbene Tafeln (Butylacetat-Anisol)
(XIII)	1-Naphthyl	0,01	66 Pyridin	200	2,5	145	leuchtd. gelbe, mikrokrist. Nadeln (wenig Cyclohexan)
(XIV)	2-Pyridyl	0,02	85 --	160	2	137	grünlichgelbe Nadeln (Isopropanol)
(XV)	2-Pyrimidyl	0,025	97 --	180	1,5	150	bläugelbe Nadeln (Isopro- panol m. etw. Butylacetat)

paratur entsprechend den in Tab. 23, S. 179, zusammengestellten Daten erhitzt; bei der gleichen Temperatur werden zuletzt die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe abgezogen. Der Rückstand erstarrt beim Anreiben oder nach einigem Stehen im Kühlschrank. Um ein Zusammenbacken zu verhindern, wird er jedoch zweckmäßig sofort mit dem angegebenen Solvens verrührt, abgesaugt, gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert.

Anilinomethylen-desoxybenzoin (VII)

4,661 mg Substanz	14,411 mg CO ₂	2,330 mg H ₂ O
7,992 mg Substanz	0,359 ml N ₂ bei 25° und 725 Torr	
C ₂₁ H ₁₇ NO	ber. C 84,26	H 5,72 N 4,68
(299,375)	gef. C 84,38	H 5,59 N 4,90

o-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (VIII)

4,144 mg Substanz	12,131 mg CO ₂	2,127 mg H ₂ O
5,435 mg Substanz	0,200 ml N ₂ bei 25° und 741 Torr	
C ₂₂ H ₁₉ NO ₂	ber. C 80,21	H 5,81 N 4,25
(329,400)	gef. C 79,89	H 5,74 N 4,11

p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (IX)

4,028 mg Substanz	11,852 mg CO ₂	2,119 mg H ₂ O
6,269 mg Substanz	0,231 ml N ₂ bei 27° und 736 Torr	
C ₂₂ H ₁₉ NO ₂	ber. C 80,21	H 5,81 N 4,25
(329,400)	gef. C 80,30	H 5,88 N 4,06

p-Toluidinomethylen-desoxybenzoin (X)

4,815 mg Substanz	14,833 mg CO ₂	2,540 mg H ₂ O	
4,665 mg Substanz	0,182 ml N ₂ bei 25° und 739 Torr		
C ₂₂ H ₁₉ NO	ber.	C 84,31	H 6,11 N 4,47
(313,402)	gef.	C 84,07	H 5,90 N 4,34

p-Chloranilinomethylen-desoxybenzoin (XI)

4,574 mg Substanz	12,641 mg CO ₂	1,972 mg H ₂ O	
6,216 mg Substanz	0,248 ml N ₂ bei 23° und 732 Torr		
C ₂₁ H ₁₆ ClNO	ber.	C 75,55	H 4,83 N 4,19
(333,824)	gef.	C 75,42	H 4,82 N 4,43

p-Nitranilinomethylen-desoxybenzoin (XII)

4,488 mg Substanz	12,110 mg CO ₂	1,870 mg H ₂ O	
4,053 mg Substanz	0,285 ml N ₂ bei 26° und 738 Torr		
C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₃	ber.	C 73,25	H 4,68 N 8,13
(344,374)	gef.	C 73,61	H 4,66 N 7,80

N-(1-Naphthyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XIII)

4,324 mg Substanz	13,653 mg CO ₂	2,107 mg H ₂ O	
6,668 mg Substanz	0,241 ml N ₂ bei 23° und 732 Torr		
C ₂₅ H ₁₉ NO	ber.	C 85,93	H 5,48 N 4,01
(349,435)	gef.	C 86,17	H 5,45 N 4,01

N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XIV)

4,416 mg Substanz	12,936 mg CO ₂	2,164 mg H ₂ O		
4,094 mg Substanz	0,345 ml N ₂ bei 26° und 730 Torr			
C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O	ber.	C 79,97	H 5,37	N 9,33
(300,364)	gef.	C 79,74	H 5,48	N 9,24

N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XV)

4,560 mg Substanz	12,661 mg CO ₂	2,011 mg H ₂ O		
3,146 mg Substanz	0,387 ml N ₂ bei 25° und 739 Torr			
C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O	ber.	C 75,73	H 5,01	N 13,95
(301,354)	gef.	C 75,77	H 4,94	N 13,71

2-(p-Anisidinomethylen)-cyclooctanon (XVI)

Ansatz: 6,3 g Cyclooctanon, gereinigt (0,05 Mol)
 9,0 g Imidoester (3) (0,05 Mol)
 2,0 g Natriumamid (0,05 Mol; als 8 ml 30 %ige
 Suspension in Benzol)
 100 ml absolutes Benzol

Reinigung von Cyclooctanon: Das rohe Keton wird in Benzol gelöst, über Linde Molekularsieb 5 Å eine Woche getrocknet und, durch fraktionierte Destillation von Cyclooctanol befreit. Um vorzeitiges Auskristallisieren des Cyclooctanons in der Destillationsapparatur zu vermeiden, läßt man warmes Wasser durch den Kühler laufen.

Schmelzpunkt 31,5-33°, Siedepunkt bei 22 Torr 90,5-91,5°.

Versuchsbeschreibung: In die wie bei (I) aufgebaute Apparatur gibt man die Natriumamid-Suspension mit 50 ml Benzol, erhitzt auf 90° und läßt unter Rühren in einer Stunde die Lösung von Cyclooctanon und Imidoester in 50 ml Benzol zutropfen. Danach hält man die Temperatur noch 7 Stunden bei 90° und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Neutralisation mit ca. 8 g Eisessig und Aufarbeitung wie bei (I). Die benzolische Lösung wird zur Trockne eingeeengt, das hinterbleibende dünnflüssige Öl reibt man an und kristallisiert abwechselnd aus wenig Cyclohexan und Isopropanol-Wasser um, wobei man gelbe, bei $85 - 86^{\circ}$ schmelzende Tafeln erhält.

Ausbeute 8 g (61 % der Theorie; Verluste beim Umkristallisieren aus Cyclohexan).

4,360 mg Substanz 11,827 mg CO_2 3,170 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ ber. C 74,09 H 8,16

(259,356) gef. C 74,06 H 8,13

p-Anisidinomethylen-phenylacetone (XVII)

Ansatz: 5,4 g Phenylacetone (0,04 Mol), frisch destilliert

7,2 g Imidoester (3) (0,04 Mol)

ca. 1 ml Tributylamin

Durchführung wie bei (VII), S. 178; Reaktionsdauer 5 Stunden bei 200° . Das ölige Rohprodukt wird mit Methanol angerieben, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert. Das reine Enaminoketon bildet intensiv gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 95° .

Ausbeute 5,7 g (53 % der Theorie)

4,468 mg Substanz	12,549 mg CO ₂	2,566 mg H ₂ O		
6,358 mg Substanz	0,297 ml N ₂ bei 25°	und 733 Torr		
C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	ber.	C 76,37	H 6,41	N 5,24
(267,334)	gef.	C 76,65	H 6,42	N 5,16

N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-phenylacetone (XVIII)

Ansatz: 2,7 g Phenylacetone (0,02 Mol), frisch destilliert
3,0 g Imidoester (10) (0,02 Mol)

Durchführung wie bei (VII), Reaktionsdauer 1½ Stunden bei 200°, eine Kondensationshilfe ist nicht erforderlich. Das rotbraune, teerige Rohprodukt wird mit Isopropanol angerieben, abgesaugt und aus Isopropanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, wobei man schwefelgelbe, bei 121° schmelzende Tafeln erhält.

Ausbeute 3 g (64 % der Theorie)

4,138 mg Substanz	11,447 mg CO ₂	2,126 mg H ₂ O		
3,884 mg Substanz	0,417 ml N ₂ bei 23°	und 746 Torr		
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	ber.	C 75,60	H 5,92	N 11,76
(238,293)	gef.	C 75,49	H 5,75	N 12,15

N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-phenylacetone (XIX)

Ansatz: 2,7 g Phenylacetone (0,02 Mol), frisch dest.
3,0 g Imidoester (11) (0,02 Mol)

Durchführung wie bei (VII); Reaktionsdauer 1½ Stunden

bei 200°. Die reine Verbindung kristallisiert aus Benzol-Cyclohexan in blaß-gelblichweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Ausbeute 3,1 g (65 % der Theorie)

4,743 mg Substanz	12,261 mg CO ₂	2,300 mg H ₂ O
2,259 mg Substanz	0,354 ml N ₂ bei 25° und 741 Torr	
C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	ber. C 70,27	H 5,48 N 17,56
(239,278)	gef. C 70,55	H 5,42 N 17,50

12.3. α-Enamino-β-dicarbonylverbindungen

12.3.1. α-Enamino-β-diketone

p-Anisidinomethylen-benzoylaceton (XX)

Ansatz: 3,3 g Benzoylaceton (0,02 Mol)

3,5 g Imidoester (3) (0,02 Mol)

Durchführung wie bei (VII), Reaktionsdauer 2 Stunden bei 170°. Das noch warme Rohprodukt wird mit Methanol verrührt, um ein Zusammenbacken beim Erstarren zu verhindern. Dann saugt man ab, wäscht mit Methanol und kristallisiert aus Isopropanol um. Die Enaminoverbindung bildet blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

Ausbeute 5,9 g (quantitativ)

4,813 mg Substanz	12,958 mg CO ₂	2,511 mg CO ₂
7,158 mg Substanz	0,301 ml N ₂ bei 25° und 733 Torr	
C ₁₈ H ₁₇ NO ₃	ber. C 73,20	H 5,80 N 4,74
(295,344)	gef. C 73,47	H 5,83 N 4,75

Anilinomethylen-dibenzoylmethan (XXI)

Ansatz: 4,5 g Dibenzoylmethan (0,02 Mol)

3,0 g Imidoester (1) (0,02 Mol)

Durchführung wie bei (VII), Reaktionsdauer 1½ Stunden bei 200°. Beim Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man cremefarbene Tafeln vom Schmelzpunkt 122°.

Ausbeute 6,5 g (quantitativ)

4,613 mg Substanz	13,644 mg CO ₂	2,089 mg H ₂ O		
7,074 mg Substanz	0,250 ml N ₂ bei 25° und 734 Torr			
C ₂₂ H ₁₇ NO ₂	ber.	C 80,71	H 5,23	N 4,28
(327,386)	gef.	C 80,72	H 5,06	N 3,91

p-Anisidinomethylen-dibenzoylmethan (XXII)

Ansatz: 4,5 g Dibenzoylmethan (0,02 Mol)

3,6 g Imidoester (3) (0,02 Mol)

Durchführung wie bei (VII); Reaktionszeit 1½ Stunden bei 200°. Aus Essigester oder aus Isopropanol-Butylacetat kristallisiert (XXII) in zitronengelben, bei 168° schmelzenden Tafeln.

Ausbeute 7,1 g (quantitativ)

4,166 mg Substanz	11,870 mg CO ₂	2,026 mg H ₂ O		
7,212 mg Substanz	0,260 ml N ₂ bei 25° und 733 Torr			
C ₂₃ H ₁₉ NO ₃	ber.	C 77,29	H 5,36	N 3,92
(357,410)	gef.	C 77,76	H 5,44	N 3,98

p-Anisidinomethylen-acetylaceton (XXIII)

Ansatz: 5,0 g Acetylaceton (0,05 Mol)

8,9 g Imidoester (3) (0,05 Mol)

Durchführung wie bei (VII), wegen des niedrigen Siedepunktes von Acetylaceton muß jedoch eine kleine Vigreuxkolonne zwischengeschaltet werden. Reaktionsdauer eine Stunde bei 180°. Aus Isopropanol-Wasser erhält man (XXIII) in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 97°.

Ausbeute 11 g (quantitativ)

4,703 mg Substanz	11,476 mg CO ₂	2,640 mg H ₂ O		
4,171 mg Substanz	0,235 ml N ₂ bei 24° und 733 Torr			
C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	ber.	C 66,94	H 6,48	N 6,01
(233,268)	gef.	C 66,60	H 6,28	N 6,24

12.3.2. α-Enamino-β-ketoester

Anilinomethylen-benzoylessigsäureäthylester (XXIV)

Ansatz 4,8 g Benzoylessigester (0,025 Mol)

3,7 g Imidoester (1) (0,025 Mol)

3 Tropfen Tributylamin

Reinigung von Benzoylessigester s. S. 172. Durchführung der Kondensation wie bei (VII); Reaktionsdauer 5 Stunden bei 200°. Beim Anreiben mit etwas Isopropanol und Umkristallisieren aus Isopropanol-Wasser erhält man die reine Enaminoverbindung in farblosen, bei 65° schmelzenden Prismen.

Ausbeute 5 g (68 % der Theorie; ohne Hilfsbase 35 %)

4,018 mg Substanz	10,745 mg CO ₂	2,022 mg H ₂ O		
5,391 mg Substanz	0,237 ml N ₂ bei 24° und 733 Torr			
C ₁₈ H ₁₇ NO ₃	ber.	C 73,20	H 5,80	N 4,74
(295,344)	gef.	C 72,98	H 5,63	N 4,97

p-Anisidinomethylen-benzoylessigsäureäthylester (XXV)

Ansatz: 4,8 g Benzoylessigester, gereinigt (0,025 Mol)

4,5 g Imidoester (3) (0,025 Mol)

3 Tropfen Tributylamin

Durchführung wie bei (VII), Reaktionsdauer 5 Stunden bei 200°. Das hinterbleibende Öl wird mit Isopropanol angerieben und aus Isopropanol umkristallisiert. (XXV) bildet blaß-grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 103°.

Ausbeute 5,7 g (70 % der Theorie; ohne Hilfsbase 38 %)

4,509 mg Substanz	11,623 mg CO ₂	2,471 mg H ₂ O		
6,391 mg Substanz	0,241 ml N ₂ bei 25° und 734 Torr			
C ₁₉ H ₁₉ NO ₄	ber.	C 70,13	H 5,88	N 4,31
(325,370)	gef.	C 70,35	H 6,13	N 4,17

p-Chloranilinomethylen-benzoylessigsäureäthylester (XXVI)

Ansatz: 4,8 g Benzoylessigester, gereinigt (0,025 Mol)

4,6 g Imidoester (7) (0,025 Mol)

Durchführung wie bei (VII), Reaktionszeit 5 Stunden bei 180°. Beim Umkristallisieren aus Isopropanol bekommt man

(XXVI) in blaßgelben, bei 115° schmelzenden Nadeln.

Ausbeute ohne Hilfsbase 3,4 g (41 % der Theorie)

4,762 mg Substanz	11,457 mg CO_2	2,147 mg H_2O		
4,134 mg Substanz	0,150 ml N_2 bei 25° und 740 Torr			
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClNO}_3$	ber.	C 65,55	H 4,89	N 4,24
(329,803)	gef.	C 65,66	H 5,04	N 4,04

p-Anisidinomethylen-acetessigsäureäthylester (XXVII)

Ansatz: 6,5 g Acetessigester (0,05 Mol)

9,0 g Imidoester (3) (0,05 Mol)

5 Tropfen Tributylamin

Durchführnug wie bei (VII), Reaktionsdauer 2 Stunden bei 165° . Das Rohprodukt wird noch warm mit Alkohol versetzt und bis zur vollständigen Kristallisation verrührt. Aus Isopropanol erhält man die reine Enaminoverbindung in cremefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 86° .

Ausbeute 11 g (85 % der Theorie)

4,495 mg Substanz	10,556 mg CO_2	2,700 mg H_2O		
5,607 mg Substanz	0,261 ml N_2 bei 24° und 733 Torr			
$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	ber.	C 63,85	H 6,51	N 5,33
(263,294)	gef.	C 64,09	H 6,72	N 5,16

12.4. Enaminonitrile und Enaminodinitrile

Anilinomethylen-malondinitril (XXVIII)

Ansatz: 1,7 g Malondinitril (0,025 Mol)

3,8 g Imidoester (1) (0,025 Mol)

Durchführung wie bei (VII), Reaktionsdauer $\frac{1}{2}$ Stunde bei 130° . Aus wenig Butylacetat umkristallisiert, bildet das Enamin farblose, mikrokristalline Nadeln, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen.

Ausbeute 4,3 g (quantitativ)

4,911 mg Substanz	12,769 mg CO_2	1,809 mg H_2O
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$	ber. C 70,99	H 4,17
(169,190)	gef. C 70,96	H 4,12

p-Anisidinomethylen-malondinitril (XXIX)

Ansatz: 1,6 g Malondinitril (0,025 Mol)

4,4 g Imidoester (3) (0,025 Mol)

Durchführung wie bei (VII), Reaktionsdauer 1 Stunde bei 110° . Aus Anisol kristallisiert (XXIX) in blaßgelben, mikrokristallinen Blättchen vom Schmelzpunkt 265° unter Zersetzung.

Ausbeute 5 g (quantitativ)

4,931 mg Substanz	12,028 mg CO_2	2,005 mg H_2O
2,235 mg Substanz	0,427 ml N_2 bei 25° und 739 Torr	
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	ber. C 66,32	H 4,56 N 21,09
(199,216)	gef. C 66,57	H 4,55 N 21,33

N-Aryl-aminomethylen-benzylcyanide (XXX) - (XXXV)

Ansatz: äquimolare Mengen Benzylcyanid und Imidoester,

z. B. 0,05 Mol Benzylcyanid

0,05 Mol Imidoester

5 Tropfen Tributylamin

Durchführung wie bei (VII), entsprechend den in Tab. 24,

S. 193, zusammengestellten Daten. Das ölige Rohprodukt

wird mit etwas Isopropanol angerieben, abgesaugt, gewa-

schen und unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Anilinomethylen-benzylcyanid (XXX)

4,699 mg Substanz 14,152 mg CO₂ 2,303 mg H₂O

3,475 mg Substanz 0,414 ml N₂ bei 25° und 726 Torr

C₁₅H₁₂N₂ ber. C 81,78 H 5,49 N 12,72

(220,282) gef. C 82,19 H 5,48 N 13,04

o-Anisidinomethylen-benzylcyanid (XXXI)

4,866 mg Substanz 13,689 mg CO₂ 2,347 mg H₂O

4,116 mg Substanz 0,410 ml N₂ bei 25° und 739 Torr

C₁₆H₁₄N₂O ber. C 76,77 H 5,63 N 11,20

(250,308) gef. C 76,77 H 5,39 N 11,05

p-Anisidinomethylen-benzylcyanid (XXXII)

3,707 mg Substanz		10,440 mg CO ₂		1,881 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	ber.	C 76,77	H 5,63	
(250,308)	gef.	C 76,86	H 5,67	

p-Nitranilinomethylen-benzylcyanid (XXXIII)

4,898 mg Substanz		12,147 mg CO ₂		1,781 mg H ₂ O
2,295 mg Substanz		0,318 ml N ₂ bei 26° und 738 Torr		
C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₂	ber.	C 67,91	H 4,18	N 15,84
(265,282)	gef.	C 67,68	H 4,06	N 15,36

N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-benzylcyanid (XXXIV)

3,252 mg Substanz		9,016 mg CO ₂		1,566 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₁ N ₃	ber.	C 75,99	H 5,01	
(221,262)	gef.	C 75,66	H 5,39	

N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-benzylcyanid (XXXV)

4,435 mg Substanz		11,447 mg CO ₂		1,734 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₀ N ₄	ber.	C 70,25	H 4,54	
(222,252)	gef.	C 70,44	H 4,37	

Tabelle 24: N-Aryl-aminomethylen-benzylcyanide (XXX) - (XXXV)



Nr.	Arylrest Ar	Ansatz (Mol)	Ausbeute % d. Th. (Hilfsb.)	Reaktions-		Schmelz- punkt ° C	Aussehen (umkristallisiert aus)
				temp. ° C	dauer Std.		
(XXX)	C_6H_5	0,025	33 Tribut.am.	200	6	159	schwach gelbl. Nadeln (Benzol-Cyclohexan)
(XXXI)	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	0,025	30 Tribut.am.	200	6	131	cremefarbene Nadeln (Benzol-Cyclohexan)
(XXXII)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$	0,025	37 Tribut.am.	200	6	128	gelbe Nadeln (wenig Isopropanol)
(XXXIII)	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	0,03	35 Tribut.am.	250	3	256 (unzers.)	orangefarbene Nadeln (Butylacetat-Anisol)
(XXXIV)	2-Pyridyl	0,02	45 --	180	5	181	blau-gelblichweiße Nadeln (Isopropanol)
(XXXV)	2-Pyrimidyl	0,02	45 --	200	3	163	blau-gelblichweiße Nadeln (Isopropanol)

12.5. w-Aminofulvene

9-(N-Aryl)-aminomethylen-fluorene (XXXVI) - (XLI)

Ansatz: äquimolare Mengen der Komponenten, z. B.

0,1 Mol Fluoren; 0,1 Mol Imidoester

0,1 Mol Hilfsbase: 3,9 g Kaliumspäne oder

2,4 g NaH als 12 g 20 %ige Suspension oder

3,9 g NaNH_2 als 15,6 ml 25 %ige Suspension

200 ml absolutes Benzol oder Toluol

In der bei (I) beschriebenen Apparatur wird die Hilfsbase mit $\frac{1}{4}$ der gesamten Menge Benzol (oder Toluol) unter Stickstoff auf 80° vorgeheizt; metallisches Kalium wird zuvor wie bei (I) granuliert. Dann läßt man unter Rühren eine Lösung des Fluorens in der Hälfte der Benzolmenge (vorgewärmt) zulaufen und rührt $\frac{1}{2}$ Stunde bei 80° weiter. Danach bringt man das Heizbad auf die in Tab. 25, S. 195, angegebene Reaktionstemperatur, läßt die Lösung des Imidoesters im restlichen Benzol zutropfen und rührt bei gleicher Temperatur noch einige Stunden weiter. Hierbei bedeutet z. B. die Zeitangabe "2 + 4": 2 Stunden Eintropfzeit, 4 Stunden weiterrühren bei gleicher Temperatur. Über Nacht läßt man das Reaktionsgemisch unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen und arbeitet in der bei (I) beschriebenen Weise auf. Der im Vakuum vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird mit Methanol verrührt bis zur vollständigen Kristallisation, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus dem angegebenen Solvens umkristallisiert.

Tabelle 25: 9-(N-Aryl)-aminomethylen-fluorene (XXXVI) - (XLI)



Nr.	Arylrest Ar	Ansatz (Mol)	Ausbeute % d. Th. (Hilfsb.)	Reaktions-		Schmelz- punkt o C	Aussehen (umkrist. aus (+++))
				temp. o C	dauer Std.		
(XXXVI)	C_6H_5	0,1	86 (+) NaNH ₂	120	2+4	155	gelbe Nadeln (Isopr o. Bzl-Cycl)
(XXXVII)	p- $C_6H_4-OCH_3$	0,05	87 (++) NaNH ₂	80	2+3	150	gelbe Nadeln (Isopr o. Bzl-Cycl)
(XXXVIII)	o- $C_6H_4-CH_3$	0,05	53 NaNH ₂	100	1,5+6	143	goldgelbe Nadeln (Cycl-Bzl)
(XXXIX)	o- C_6H_4-Cl	0,05	56 NaNH ₂	100	1,5+6	171	bläßgelbe Nad. (Isopr- But o. Bzl-Cycl)
(XL)	p- C_6H_4-Cl	0,05	77 NaNH ₂	100	1,5+2	170	gelbe Nadeln (Isopr o. Bzl-Cycl)
(XLI)	1-Naphthyl	0,05	56 NaNH ₂	80	2+3	226 u. Zers.	leuchtld. gelbe, mikro- krist. Nadeln (But)

+) Ausbeute 76 % d. Th. mit NaH; 65 % d. Th. mit metall. Kalium
 ++) Ausbeute 80 % d. Th. mit NaH; 69 % d. Th. mit metall. Kalium
 +++) Bzl = Benzol; But = Butylacetat; Cycl = Cyclohexan; Isopr = Isopropanol

9-Anilinomethylen-fluoren (XXXVI)

3,484 mg Substanz		11,420 mg CO ₂		1,775 mg H ₂ O
6,414 mg Substanz		0,319 ml N ₂ bei 28°	und 740 Torr	
C ₂₀ H ₁₅ N	ber.	C 89,18	H 5,61	N 5,20
(269,348)	gef.	C 89,46	H 5,70	N 5,47

9-(p-Anisidinomethylen)-fluoren (XXXVII)

4,564 mg Substanz		14,144 mg CO ₂		2,405 mg H ₂ O
5,714 mg Substanz		0,258 ml N ₂ bei 23°	und 732 Torr	
C ₂₁ H ₁₇ NO	ber.	C 84,24	H 5,72	N 4,68
(299,374)	gef.	C 84,57	H 5,89	N 5,01

9-(o-Toluidinomethylen)-fluoren (XXXVIII)

4,484 mg Substanz		14,652 mg CO ₂		2,385 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₁₇ N	ber.	C 89,01	H 6,05	
(283,374)	gef.	C 89,18	H 5,95	

9-(o-Chloranilinomethylen)-fluoren (XXXIX)

4,965 mg Substanz		14,413 mg CO ₂		2,018 mg H ₂ O
5,283 mg Substanz		0,209 ml N ₂ bei 24°	und 733 Torr	
C ₂₀ H ₁₄ ClN	ber.	C 79,06	H 4,64	N 4,61
(303,797)	gef.	C 79,22	H 4,55	N 4,39

9-(p-Chloranilinomethylen)-fluoren (XL)

4,150 mg Substanz	12,013 mg CO ₂	1,739 mg H ₂ O		
5,658 mg Substanz	0,236 ml N ₂ bei 27° und 738 Torr			
C ₂₀ H ₁₄ ClN	ber.	C 79,06	H 4,64	N 4,61
(303,797)	gef.	C 79,00	H 4,69	N 4,60

9-[N-(1-Naphthyl)]-aminomethylen-fluoren (XLI)

4,751 mg Substanz	15,760 mg CO ₂	2,182 mg H ₂ O		
4,150 mg Substanz	0,167 ml N ₂ bei 25° und 727 Torr			
C ₂₄ H ₁₇ N	ber.	C 90,25	H 5,37	N 4,39
(319,404)	gef.	C 90,53	H 5,14	N 4,40

12.6. ω-Amino-chinomethanverbindungen

10-(N-Aryl)-aminomethylen-anthrone (XLII) - (XLIX)

Ansatz: äquimolare Mengen Anthron und Imidoester, z. B. je 0,1 Mol; eine Hilfsbase ist nur bei (XLV) erforderlich

Anthron und Imidoester werden wie bei (VII) entsprechend den in Tab. 26, S. 198, angegebenen Reaktionsbedingungen erhitzt. Bei der gleichen Temperatur zieht man anschließend flüchtige Ausgangsstoffe im Wasserstrahlvakuum ab, verrührt den noch warmen Rückstand vor dem Erstarren mit Methanol, saugt ab, wäscht mit Methanol nach und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel unter Zusatz von Aktivkohle um.

Tabelle 26: 10-(N-Aryl)-aminomethylen-anthrone (XLII) - (XLIX); $(C_{14}H_9O)=CH-NH-Ar$

Nr.	Arylrest Ar	Ansatz (Mol)	Ausbeute % d. Th.	Reaktions-		Schmelz- punkt ° C	Aussehen (umkristallisiert aus)
				temp. ° C	dauer Std.		
(XLII)	C_6H_5	0,05	100	180	1	203	zinnberrote, glänzende Blättchen (Benzol)
(XLIII)	$o-C_6H_4-OCH_3$	0,025	100	150	1	176	rotbraune, glänzende Prismen (Anisol)
(XLIV)	$p-C_6H_4-OCH_3$	0,025	100	170	1	220	karminrote, glänzende Blättchen (Anisol)
(XLV)	$o-C_6H_4-CH_3$	0,01	87 (+)	200	3	197	rubinrote, glänzende Prismen (Anisol)
(XLIV)	$p-C_6H_4-Cl$	0,05	100	145	1	254	orangefarbene Nadeln (Anisol)
(XLVII)	$p-C_6H_4-NO_2$	0,037	100 (++)	115	1	272	dkl.-zinnberrote, glän- zende Blättchen (Anisol)
(XLVIII)	1-Naphthyl	0,05	100	145	3	244	zinnberrote, glänzende Nadeln (Butylacetat)
(XLIX)	2-Pyridyl	0,02	100	170	1	190	orangef., glänz. Prismen o. Blättchen (wenig Anisol)

+) mit etwas Tributylamin

++) Imidoester muß frisch destilliert sein

10-Anilinomethylen-anthron (XLII)

4,196 mg Substanz		12,978 mg CO ₂		2,008 mg H ₂ O
6,302 mg Substanz		0,274 ml N ₂ bei 28° und 735 Torr		
C ₂₁ H ₁₅ NO	ber.	C 84,81	H 5,09	N 4,72
(297,358)	gef.	C 84,41	H 5,35	N 4,81

10-(o-Anisidinomethylen)-anthron (XLIII)

4,336 mg Substanz		12,889 mg CO ₂		1,950 mg H ₂ O
6,383 mg Substanz		0,241 ml N ₂ bei 23° und 746 Torr		
C ₂₂ H ₁₇ NO ₂	ber.	C 80,71	H 5,23	N 4,28
(327,384)	gef.	C 81,12	H 5,03	N 4,27

10-(p-Anisidinomethylen)-anthron (XLIV)

4,707 mg Substanz		13,944 mg CO ₂		2,253 mg H ₂ O
3,631 mg Substanz		0,138 ml N ₂ bei 25° und 740 Torr		
C ₂₂ H ₁₇ NO ₂	ber.	C 80,71	H 5,23	N 4,28
(327,384)	gef.	C 80,85	H 5,35	N 4,23

10-(o-Toluidinomethylen)-anthron (XLV)

4,014 mg Substanz		12,483 mg CO ₂		1,930 mg H ₂ O
6,284 mg Substanz		0,244 ml N ₂ bei 25° und 735 Torr		
C ₂₂ H ₁₇ NO	ber.	C 84,86	H 5,50	N 4,50
(311,384)	gef.	C 84,87	H 5,38	N 4,30

10-(p-Chloranilinomethylen)-anthron (XLVI)

4,639 mg Substanz		12,914 mg CO ₂	1,751 mg H ₂ O	
6,689 mg Substanz		0,292 ml N ₂ bei 24° und 736 Torr		
C ₂₁ H ₁₄ ClNO	ber.	C 76,02	H 4,25	N 4,82
(331,807)	gef.	C 75,97	H 4,22	N 4,85

10-(p-Nitranilinomethylen)-anthron (XLVII)

4,364 mg Substanz		11,786 mg CO ₂	1,593 mg H ₂ O	
4,170 mg Substanz		0,321 ml N ₂ bei 27° und 735 Torr		
C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃	ber.	C 73,68	H 4,12	N 8,18
(342,358)	gef.	C 73,71	H 4,08	N 8,47

10-[N-(1-Naphthyl)]-aminomethylen-anthron (XLVIII)

4,731 mg Substanz		14,998 mg CO ₂	2,061 mg H ₂ O	
6,486 mg Substanz		0,255 ml N ₂ bei 27° und 738 Torr		
C ₂₅ H ₁₇ NO	ber.	C 86,41	H 4,93	N 4,04
(347,424)	gef.	C 86,52	H 4,87	N 4,34

10-[N-(2-Pyridyl)]-aminomethylen-anthron (XLIX)

4,724 mg Substanz		13,938 mg CO ₂	1,986 mg H ₂ O	
4,290 mg Substanz		0,361 ml N ₂ bei 26° und 730 Torr		
C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O	ber.	C 80,51	H 4,73	N 9,39
(298,348)	gef.	C 80,52	H 4,70	N 9,22

12.7. Kupferkomplexe von Enaminoverbindungen

Kupferacetatlösung

1,4 g gepulvertes Kupfer(II)acetat-monohydrat werden in 100 ml Methanol unter Erwärmen gelöst; Kochen ist zu vermeiden. Die Lösung wird durch einen Heiztrichter filtriert und warm verwendet.

100 ml dieser Lösung enthalten 0,01 Mol Kupferacetat und entsprechen 0,02 Mol Enaminocarbonylverbindung.

Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-desoxybenzoin] (L)

Ansatz: 1,65 g (IX) (0,005 Mol)

25 ml Kupferacetatlösung (0,0025 Mol)

(IX) wird in 50 ml siedendem Isopropanol gelöst. Dazu gibt man die filtrierte, warme Kupferacetatlösung. Beim Abkühlen scheidet sich der Kupferkomplex (L) ab, den man nach dem Umkristallisieren aus Butylacetat als schwarzbraune, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 215° erhält.

Ausbeute 1,8 g (quantitativ)

4,292 mg Substanz	11,483 mg CO ₂	1,888 mg H ₂ O
	0,465 mg Rückstand (CuO)	

C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₄ Cu	ber.	C 73,36	H 5,04	Cu 8,82
(720,328)	gef.	C 73,02	H 4,92	Cu 8,62

Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-dibenzoylmethan] (LI)

Ansatz: 1,8 g (XXII) (0,005 Mol)

25 ml Kupferacetatlösung (0,0025 Mol)

(XXII) wird in 30 ml Isopropanol-Butylacetat in der Hitze gelöst und mit der Kupferacetatlösung vereinigt. Dann läßt man auf ein Volumen von 20 ml eindunsten und kristallisiert den Niederschlag aus Butylacetat um. Das Kupferchelat bildet schwarzbraune, glänzende Blättchen, die bei 240° unzersetzt schmelzen.

Ausbeute 1,9 g (98 % der Theorie)

4,350 mg Substanz	11,338 mg CO ₂	1,818 mg H ₂ O
	0,428 mg Rückstand (CuO)	

C ₄₆ H ₃₆ N ₂ O ₆ Cu	ber.	C 71,16	H 4,68	Cu 8,19
(776,350)	gef.	C 71,13	H 4,64	Cu 7,82

Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-benzoylessigester] (LII)

Ansatz: 1,6 g (XXV) (0,005 Mol)

25 ml Kupferacetatlösung (0,0025 Mol)

(XXV) in wenig Isopropanol und die Kupferacetatlösung werden in der Hitze zusammengegeben. Der Kupferkomplex (LII) kristallisiert aus wenig Isopropanol-Butylacetat in dunkelbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 201°.

Ausbeute 1,7 g (96 % der Theorie)

4,627 mg Substanz	10,903 mg CO ₂	2,095 mg H ₂ O
	0,533 mg Rückstand	

$C_{38}H_{36}N_2O_8Cu$	ber.	C 64,07	H 5,10	Cu 8,92
(712,264)	gef.	C 64,31	H 5,07	Cu 9,16

12.8. 9-Methoxy-anthracen-10-aldehyd (LIII) (+)

Ansatz: 1,0 g Anilinomethylen-anthron (XLII) ($\frac{1}{300}$ Mol)
 1,2 g Dimethylsulfat, frisch dest. ($\frac{1}{100}$ Mol)
 0,9 g wasserfreies Kaliumcarbonat
 40 ml trockenes Aceton

Das Kaliumcarbonat wird unter Aceton fein gepulvert. Dann erhitzt man das Gemisch von Kaliumcarbonat, (XLII) und 30 ml Aceton zum kräftigen Sieden, läßt das Dimethylsulfat in 10 ml Aceton zutropfen, hält noch 45 Minuten am Sieden, destilliert die Hauptmenge Aceton ab und gießt nach dem Erkalten in 100 ml Wasser ein. Das sich abscheidende Öl wird in Essigester mit etwas Eisessig aufgenommen, die organische Phase wird neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus wenig Isopropanol oder aus Benzol-Cyclohexan umkristallisiert, bildet (LIII) orangegelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 166° .

Ausbeute 0,7 g (88 % der Theorie)

4,329 mg Substanz 12,868 mg CO_2 2,001 mg H_2O

$C_{16}H_{12}O_2$	ber.	C 81,33	H 5,12
(236,276)	gef.	C 81,12	H 5,17

+) Diese Methylierungsmethode wurde im Arbeitskreis von Prof. H. FIESSELMANN durch H. HAUSHAHN ausgearbeitet (vgl. 163)

12.9. Acetylierung von Enaminoketonen

N-Acetyl-p-anisidinomethylen-acetophenon (LIV)

Ansatz: 0,5 g p-Anisidinomethylen-acetophenon (III)

(0,002 Mol)

5 ml Isopropenylacetat (0,05 Mol)

(= Aceton-enolacetat)

1 Tropfen konz. Schwefelsäure

Die Komponenten werden 15 Minuten am Rückfluß gekocht (Heizbadtemperatur 120°). Das erkaltete Reaktionsgemisch wäscht man mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und zieht das Isopropenylacetat im Wasserstrahlvakuum ab. Der ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Isopropanol zu einem weißen Kristallbrei. Aus Cyclohexan-Benzol oder aus wenig Isopropanol erhält man (LIV) in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 120°.

Ausbeute 0,5 g (85 % der Theorie)

4,420 mg Substanz	11,854 mg CO ₂	2,255 mg H ₂ O		
4,811 mg Substanz	0,193 ml N ₂ bei 25° und 741 Torr			
C ₁₈ H ₁₇ NO ₃	ber.	C 73,21	H 5,80	N 4,74
(295,344)	gef.	C 73,19	H 5,71	N 4,48

N-Acetyl-p-anisidinomethylen-desoxybenzoin (LV)

Ansatz: 2 g p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (IX)

(0,06 Mol)

20 ml Isopropenylacetat (0,2 Mol)

3 Tropfen konz. Schwefelsäure

Durchführung wie bei (LIV), Reaktionsdauer 1 Stunde. Aus Cyclohexan-Benzol mit Zusatz von Kieselgel H (Fa. Merck) kristallisiert (LV) in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 125° .

Ausbeute 2 g (90 % der Theorie)

4,432 mg Substanz	12,531 mg CO ₂	2,189 mg H ₂ O		
5,585 mg Substanz	0,185 ml N ₂ bei 25° und 726 Torr			
C ₂₄ H ₂₁ NO ₃	ber.	C 77,61	H 5,70	N 3,77
(371,436)	gef.	C 77,17	H 5,52	N 3,62

12.10. Anilinomethylen-desoxybenzoin-oxim (LVI)

Ansatz: 5 g Anilinomethylen-desoxybenzoin (VIII)

(0,017 Mol)

5 g Hydroxylammoniumchlorid (0,072 Mol)

25 ml trockenes Pyridin

25 ml absolutes Äthanol

Die Komponenten werden in dem Lösungsmittelgemisch 2 Stunden im Ölbad auf 100° erhitzt. Dann läßt man im Luftstrom eindunsten, versetzt mit 25 ml Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Isopropanol um. Das reine Oxim bildet farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 159° .

Ausbeute 3,6 g (69 % der Theorie)

4,666 mg Substanz	13,792 mg CO ₂	2,270 mg H ₂ O		
4,708 mg Substanz	0,385 ml N ₂ bei 25° und 742 Torr			

$C_{21}H_{18}N_2O$	ber.	C 80,22	H 5,77	N 8,91
(314,390)	gef.	C 80,67	H 5,44	N 9,14

12.11. 2-Amino-4-phenyl-5-benzoyl-pyrimidin (LVII)

Ansatz: 1,7 g Anilinomethylen-dibenzoylmethan (XXI)

(0,005 Mol)

0,5 g Guanidincarbonat (0,0025 Mol)

20 ml Alkohol

Die Komponenten werden 4 Stunden am Rückfluß erhitzt (Heizbadtemperatur 110°). Die alkoholische Lösung wird noch heiß filtriert und eingeengt. Beim Abkühlen scheidet sich (LVII) ab, das aus Benzol-Cyclohexan oder aus Isopropanol-Wasser in farblosen, bei 167° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Ausbeute 1,0 g (73 % der Theorie)

4,305 mg Substanz	11,622 mg CO_2	1,794 mg H_2O
3,702 mg Substanz	0,519 ml N_2 bei 24° und 738 Torr	
$C_{17}H_{13}N_3O$	ber.	C 74,15 H 4,76 N 15,26
(275,318)	gef.	C 73,68 H 4,66 N 15,64

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

=====

- 1) A. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Oppenheim, Berlin 1892
- 2) R. Rodger, D. G. Neilson, Chem. Reviews 61, 179 (1961)
- 3) F. M. Hamer, R. J. Rathbone, B. S. Winton, J. chem. Soc. (London) 1947, 954, 1434
- 4) Org. Syntheses 35, 65
- 5) S. A. Glickman, Amer. Pat. 2.684.976 (1955); C. A. 49, 11005 (1955)
- 6) E. B. Knott, J. chem. Soc. (London), 1946, 120; 1947, 976
- 7) E. B. Knott, Amer. Pat. 2.515.878 (1950); C. A. 44, 8953 (1950)
- 8) G. Stolpa, Dissertation, Erlangen 1963
- 9) R. Jaunin, G. Sechaud, Helv. chim. Acta 37, 2088 (1954); 39, 1257 (1956)
- 10) G. Wittig, Angew. Chem. 80, 8 (1968) u. dort ref. frühere Veröffentlichungen
- 11) G. W. Tschelinzew, E. D. Ossetrowa, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 374 (1936)
- 12) F. B. Dains, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2496 (1902); J. Amer. chem. Soc. 31, 1148 (1909); 35, 970 (1913); 40, 568 (1918); Chem. Zentralbl. 25, 287 (1913)
- 13) H. Meerwein, F. Werner, N. Schön, G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961)
- 14) H. Brederbeck u. M., Chem. Ber. 94, 227 (1961); 96, 1350, 1505 (1963); 97, 1403, 3397 (1964); 101, 41, 4048 (1968); Angew. Chem. 74, 353 (1962); 75, 1102 (1963); 78, 147 (1966)
- 15) J. Dabrowski, U. Dabrowska, Roczniki Chem. 32, 821 (1958); C. A. 53, 4896 (1959)
- 16) J. Hurwic, J. Radzikowski, J. Dabrowski, Roczniki Chem. 34, 1775 (1960); C. A. 55, 19403 (1961)
- 17) S. Baldwin, J. org. Chem. 26, 3288 (1961)

- 18) J. Dabrowski, U. Dabrowska, Chem. Ber. 101, 3392 (1968)
- 19) N. K. Kotschetskow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1954, 47;
C. A. 49, 6099 (1955)
- 20) L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 297, 1 (1897)
- 21) R. Gompper, Chem. Ber. 101, 4123 (1968) u. dort ref.
frühere Veröffentlichungen
- 22a) K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L.
Weedon, J. chem. Soc. (London) 1946, 39
- b) K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L.
Weedon, J. chem. Soc. (London) 1946, 45
- c) vgl. Literaturzitate bei: J. M. Heilbron, J. chem.
Soc. (London) 1949, 1431
- 23) J. Amer. chem. Soc. 82, 5545 (1960); C. A. 56 (1962),
Introduction to Subject Index
vgl. Beilsteins Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl.,
Bd. V/3. Erg., S. XXXVII - XLII, Springer, Berlin 1963
- 24) H. Henecka, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, S. 10,
18, 21, 58, 67, 133, 189 - 199, 307 - 313, 358 - 366,
Springer, Berlin 1950
- 25) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VII/1,
S. 261, 264 - 267, 323, 419 - 428, Thieme, Stuttgart
1954
- 26) N. H. Cromwell, Chem. Reviews 38, 76 (1946)
- 27) A. E. Pohland, W. R. Benson, Chem. Reviews 66, 161
(1966)
- 28a) F. Straus, W. Voss, Ber.dtsch. chem. Ges. 59, 1690
(1926)
- b) L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3664 (1903)
- c) R. Hüttel, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1828 (1941)
- 29) L. Panizzi, Gazz. chim. Ital. 77, 549, 556 (1947);
C. A. 42, 5450 (1948)
- 30) G. Inouye, J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Section
75, 732 (1957)
- 31) M. Julia, Ann. Chim. (Rom) 5, 595, 624 (1950); Compt.
rend. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 1807 (1949);
C. A. 43, 7937 (1949)
vgl. A. J. Jakubowitsch, E. N. Merkulowa, J. allg.

- Chem. (russ.) 16, 55 (1946); C. A. 41, 91 (1947)
- 32) M. Grard, Compt. rend. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 190, 187 (1930); Ann. Chimie (Paris) 13, 363 (1930)
- 33a) W. R. Brasen, H. E. Holmquist, R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 82, 995 (1960)
- b) R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 82, 5948 (1960); 83, 3125 (1961)
- 34) L. C. Dorman, Tetrahedron Letters (London) 1966, 459
- 35a) L. Mester, G. Voss, A. Stephen, J. Parello, Tetrahedron Letters (London) 1968, 4053
- b) L. Mester, A. Stephen, J. Parello, Tetrahedron Letters (London) 1968, 4119
- 36) E. Daltrozzo, K. Feldmann, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Tetrahedron Letters (London) 1968, 4983
- 37) M. Kuhr, H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969) u. dort zit. weitere Literatur
- 38) G. N. Walker, M. A. Moore, J. org. Chem. 26, 432 (1961) u. dort zit. Literatur
- 39a) B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, S. 48, 113, 119, F. Enke, Stuttgart 1938
- b) vgl. R. C. Fuson, Chem. Reviews 16, 1 (1935)
- 40) Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 330, 361 (1904); 333, 328 (1904)
- vgl. W. König, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1853 (1923)
- 41) G. Schwarzenbach, K. Lutz, Helv. chim. Acta 23, 1155 (1940)
- 42) W. Borsche, R. Manteuffel, Liebigs Ann. Chem. 512, 109 (1934)
- 43) F. C. Uhle, W. A. Jacobs, J. org. Chem. 10, 76 (1945)
- 44) J. Dabrowski, Spectrochim. Acta 19, 475 (1963); J. Dabrowski, K. Kamienska-Trela, Spectrochim. Acta 22, 211 (1966)
- 45) L. Claisen, W. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2192 (1887); Liebigs Ann. Chem. 281, 355 (1894)
- 46a) K. v. Auwers, W. Susemihl, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1072 (1930); 64, 2748 (1931); 65, 79 (1932)
- b) E. Knoevenagel, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 747 (1898)

- 47a) N. H. Cromwell, R. D. Babson, Ch. E. Harris, J. Amer. chem. Soc. 65, 312 (1943)
- b) N. H. Cromwell, R. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 65, 1316, 2481 (1943)
- 48) S. A. Glickman, A. C. Cope, J. Amer. chem. Soc. 67, 1017 (1945)
- 49a) W. Wislicenus, M. Waldmüller, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 785 (1909)
- b) W. Wislicenus, K. Ruß, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2719 (1910)
- 50) A. Combes, C. Combes, Bull. Soc. chim. France 7, 778 (1892)
- 51) E. Benary, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 828 (1924); 59, 108, 600 (1926); 61, 2253 (1928); 63, 1573 (1930)
- 52a) E. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1904, 85, 1319
- b) E. André, Ann. Chimie 29, 569 (1913)
- c) vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XI/1, S. 299 - 310, Verl. Thieme, Stuttgart 1957
- 53) N. K. Kotschekow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1953, 991; C. A. 49, 2308 (1955)
- 54) G. P. Hager, J. S. Hanker, J. Amer. Pharm. Assoc. 44, 138 (1955); C. A. 50, 5563 (1956)
- 55) C. A. Grob, H. J. Wilkens, Helv. chim. Acta 50, 725 (1967)
- 56) N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank, D. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 71, 3337 (1949)
- 57) K. Ueno, A. E. Martell, J. physic. Chem. 59, 998 (1955)
- 58) J. Weinstein, G. M. Wyman, J. org. Chem. 23, 1618 (1958)
- 59) R. J. Hovey, J. J. O'Connell, A. E. Martell, J. Amer. chem. Soc. 81, 3189 (1959)
- 60) P. J. Mc Carthy, R. J. Hovey, K. Ueno, A. E. Martell, J. Amer. chem. Soc. 77, 5820 (1955)
- 61) A. E. Martell, R. L. Belford, M. Calvin, J. inorg. nucl. Chem. 5, 170 (1958)

- 62) H. F. Holtzclaw, J. P. Collman, R. M. Alire, J. Amer. chem. Soc. 80, 1100 (1958)
- 63) U. Dabrowska, J. A. Pentin, J. Dabrowski, U. M. Tatewski, N. K. Kotschetkow, J. physik. Chem. (russ.) 32, 135 (1958)
- 64) J. Dabrowski, Bull. Acad. Polon. Sci. 7, 93 (1959); C. A. 54, 18342 (1960)
- 65) L. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya, J. A. Kolesnik, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1586 (1962); C. A. 58, 4400 (1963)
- 66) V. M. Potapow, F. A. Trofimow, A. Terentew, J. allg. Chem. (russ.) 33, 853 (1963); C. A. 59, 8571 (1963) vgl. W. J. Pope, J. Read, J. chem. Soc. (London) 1909, 95, 171
- 67) N. K. Kotschetkow, J. Dabrowski, J. allg. Chem. (russ.) 26, 3081 (1956); C. A. 51, 8644 (1957)
- 68) J. Hurwic, J. Radzikowski, J. Dabrowski, Roczniki Chem. 32, 159 (1958); C. A. 52, 16191 (1958)
- 69) D. F. Martin, G. A. Janusonis, B. B. Martin, J. Amer. chem. Soc. 83, 73 (1961) vgl. M. Calvin, K. W. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 67, 2003 (1948)
- 70) J. Dabrowski, K. Kamienska, Bull. Acad. Polon. Sci. 8, 461 (1960); C. A. 60, 7902 (1964)
- 71) J. Dabrowski, K. Kamienska, Roczniki Chem. 38, 1121 (1964)
- 72) V. A. Petrow, J. chem. Soc. (London) 1942, 693
- 73) W. G. H. Edwardas, V. A. Petrow, J. chem. Soc. (London) 1954, 2853
- 74) A. S. Kudriawtschow, I. A. Sawitsch, J. allg. Chem. (russ.) 33, 1351 (1963); C. A. 59, 12952 (1963)
- 75) G. O. Dudek, R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 83, 2099, 3914 (1961); 84, 2691 (1962)
- 76) G. O. Dudek, J. Amer. chem. Soc. 85, 694 (1963)
- 77) G. O. Dudek, G. P. Volpp, J. Amer. chem. Soc. 85, 2697 (1963)

- 78) G. O. Dudek, E. P. Dudek, J. Amer. chem. Soc. 86, 4283 (1964)
- 79) C. H. Mc Mullen, C. J. M. Stirling, J. chem. Soc. (London) 1966 B, 1217; C. A. 66, 28293 (1967)
- 80) C. A. Grob, Helv. chim. Acta 33, 1787 (1950)
- 81) H. P. Schad, Helv. chim. Acta 38, 1117 (1955)
- 82) B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 78, 2873 (1956); 80, 1100 (1958)
- 83) W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1375 (1917)
- 84) W. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 413, 222 (1917)
- 85) P. B. Russel, E. Csendes, J. Amer. chem. Soc. 76, 5714 (1954)
- 86) G. Arnold, D. Staudacher, D. Hendriks, C. Schiele, Spectrochim. Acta 24, 1657 (1968)
- 87) L. Nédélec, J. Rigaudy, Bull. Soc. chim. France 1960, 400, 1204; C. A. 55, 3534 (1961)
- 88) H. Brederick, G. Simchen, R. Wahl, F. Effenberger, Chem. Ber. 101, 512 (1968)
- 89a) G. W. Wheland, Resonance in organ. Chemistry, S. 403, 405, 411, Verl. J. Wiley, New York 1955
- b) G. W. Wheland, Advanced organ. Chemistry, 3. Aufl., S. 409, Verl. J. Wiley, New York 1949
- 90) A. Albert, Chemie der Heterocyclen, S. 49 - 52, 56, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962
- 91) J. Dabrowski, L. Terpinski, Tetrahedron Letters (London) 1965, 1363; C. A. 63, 6824 (1965)
- 92) A. N. Nesmejanow, M. I. Rybinskaya, N. K. Belski, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 113, 343 (1957); C. A. 51, 14712 (1957)
- 93) W. Ried, P. Stahlhofen, Chem. Ber. 90, 815 (1957)
- 94) F. Asinger, L. Schröder, S. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 648, 83 (1961)
- 95) L. Marchetti, V. Passalacqua, Ann. Chim. (Rom) 56, 905 (1966)
- 96) W. Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4499 (1909)
- 97a) J. B. Conant, G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 54, 1212 (1932)

- b) W. K. Mc Ewen, J. Amer. chem. Soc. 58, 1124 (1936)
- 98a) W. Wislicenus, A. Ruthing, Liebigs Ann. Chem. 379, 229 (1911)
- b) F. Eiden, B. S. Nagar, Arch. Pharm. 297, 367 (1964); vgl. Dtsch. Apothekerztg. 104, 281 (1964); C. A. 61, 14560 (1964)
- 99) W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 251 (1910)
- 100) A. W. Bishop, L. Claisen, W. Sinclair, Liebigs Ann. Chem. 281, 328 (1894)
- 101a) P. Sykes, Reaktionsmechanismen, S. 52 - 61, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964
- b) L. u. M. Fieser, Organische Chemie, 2. Aufl., S. 855, 1377, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968
- 102) S. Forsen, M. Nilsson, Ark. Kemi 19, 569 (1962); C. A. 58, 2040 (1963)
- 103) Farbwerke Hoechst AG, Dtsch. Bundespat. 834.104; C. A. 50, 402 (1956)
- 104) H. Wieland, E. Dorrer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 818 (1925)
- 105a) F. Duffin, J. D. Kendall, J. chem. Soc. (London) 1948, 893; C. A. 42, 7778 (1948)
- b) R. K. Mapara, C. M. Desai, J. Ind. chem. Soc. 31, 951 (1954); C. A. 50, 1011 (1956)
- c) K. Elliot, E. Tittensor, J. chem. Soc. (London) 1961, 2796; C. A. 56, 1437 (1962)
- 106) H. Krauch, W. Kunz, Namenreaktionen der organ. Chemie, S. 97, 98, 264, 587, Verl. Hüthig, Heidelberg 1961
- 107) P. B. Russell, J. Amer. chem. Soc. 74, 2654 (1952)
- 108) C. C. Price, V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 68, 1246 (1946)
- 109) R. J. Boyle, P. V. Susi, J. P. Millionis, Amer. Pat. 3.079.366; C. A. 59, 50756 (1963)
- 110) C. C. Dickinson jr., D. W. Wiley, B. C. Mc Kusick, J. Amer. chem. Soc. 82, 6132 (1960); C. A. 55, 7281 (1961)
- 111) G. W. Kenner, B. Lythgoe, A. R. Todd, A. Topham, J. chem. Soc. (London) 1943, 388

- 112) R. Walther, P. G. Schickler, J. prakt. Chem. 55, 339 (1897)
- 113) W. H. Davies, H. A. Piggot, J. Amer. chem. Soc. 67, 347 (1945); C. A. 39, 4614 (1945)
- 114) J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 851 (1900)
- 115) W. Wislicenus, W. Hentrich, Liebigs Ann. Chem. 436, 19 (1924)
- 116) K. Hafner, K.-H. Vöpel, Angew. Chem. 71, 672 (1959)
- 117) F. Eiden, B. S. Nagar, Arch. Pharm. 296, 548 (1963); C. A. 60, 4070 (1964)
- 118) C. N. R. Rao, Chem. Applications of Infrared Spectroscopy, S. 155, Verl. Academic Press, New York 1963
- 119) S. J. Angyal, G. B. Barlin, P. C. Wailes, J. chem. Soc. (London) 1951, 3512; C. A. 46, 8641 (1952)
- 120) K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 379, 37 (1911)
- 121) P. Buck, Angew. Chem. 81, 136 (1969)
- 122) F. Arndt, L. Loewe, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1635 (1938)
- 123) R. Gompper, Angew. Chem. 76, 412 (1964)
- 124) N. H. Cromwell, I. H. Witt, J. Amer. chem. Soc. 65, 308 (1943)
- 125) A. N. Nesmejanow, M. I. Kabatschnik, J. allg. Chem. (russ.) 25, 37 (1955); C. A. 50, 1577 (1956)
- 126) H. E. A. Kramer, R. Gompper, Tetrahedron Letters 1963, 969; Liebigs Ann. Chem. 696, 15 (1966)
- 127) G. H. Alt, A. J. Speziale, J. org. Chem. 30, 1407 (1965)
- 128a) N. K. Kotschetskow, M. G. Iwanowa, A. N. Nesmejanow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1956, 676; C. A. 51, 1830 (1957)
- b) V. T. Klimko, A. I. Khorlin, V. A. Michailow, A. P. Skoldinow, N. K. Kotschetskow, J. allg. Chem. (russ.) 27, 62 (1957); C. A. 51, 12084 (1957)
- c) A. A. Santilli, W. F. Bruce, T. S. Osdene, J. med. Chem. 7, 68 (1964); C. A. 60, 5495 (1964)
- 129) G. H. Alt, A. J. Speziale, Amer. Pat. 3.282.924; C. A. 66, 28782 (1967)

- 130) H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang, K.-A. Hirsch, Chem. Ber. 101, 4036 (1968) u. dort zit. Literatur
- 131) M. Colonna, P. Bruni, A. Monti, Gazz. chim. ital. 95, 868 (1965)
- 132) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters (London) 1969, 211
- 133) E. Uhlemann, Wissensch. Zeitschr. Karl-Marx-Univ. Leipzig 2, 595 (1960); C. A. 57, 9630 (1962)
- 134) E. G. Jäger, Z. anorg. allg. Chem. 337, 80 (1965); C. A. 63, 7879 (1965)
- 135) E. J. Olschewski, Diss. Univ. Urbana, Illinois/USA 1965; C. A. 63, 7879 (1965)
- 136) N. J. Leonard, J. A. Adamcik, J. Amer. chem. Soc. 81, 505 (1959)
- 137) A. J. Meyers, A. H. Reine, R. Gault, Tetrahedron Letters (London) 1967, 409
- 138) A. J. Meyers, S. Singh, Tetrahedron Letters (London) 1967, 5219
- 139) E. Benary, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3912 (1909); 60, 1826 (1927)
- 140) G. H. Alt, A. J. Speziale, Tetrahedron Letters (London) 1963, 111; C. A. 59, 545 (1963); J. org. Chem. 29, 794 (1964)
- 141) K. v. Auwers, H. Wunderling, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 644 (1934)
- 142) R. E. Lyle, D. A. Nelson, J. org. Chem. 28, 169 (1963)
- 143) D. L. Ostercamp, J. org. Chem. 30, 1169 (1965) u. dort ref. Literatur
- 144a) H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 401 (1960)
- b) C. Weygand, G. Hilgetag, Organ.-chem. Experimentierkunst, S. 555, Verl. J. A. Barth, Leipzig 1964
- 145) G. Quadbeck, Angew. Chem. 68, 361 (1956)
- 146) R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 564, 16 (1949); C. A. 44, 1981 (1950)

- 147) I. Hirao, J. Pharm. Soc. Japan 74, 259 (1954)
- 148) N. K. Kotschetkow, J. Dabrowski, A. V. Basenowa, E. S. Severin, A. N. Nesmejanow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 1956, 165; C. A. 50, 13919 (1956)
- 149) S. Johnson, F. J. Mathews, J. Amer. chem. Soc. 66, 210 (1944); C. A. 38, 1505 (1944)
- 150) S. V. Kessar, I. Singh, A. Kumar, Tetrahedron Letters (London) 1965, 2207; C. A. 63, 8315 (1965)
- 151) Ch. F. Huebner, Amer. Pat. 3.252.970; C. A. 65, 7144 (1966)
- 152) A. N. Grinew, V. I. Schwedow, I. P. Sugrobowa, J. allg. Chem. (russ.) 31, 2298 (1961); C. A. 56, 4710 (1962)
- 153) K. v. Auwers, H. Mauss, Liebigs Ann. Chem. 452, 182 (1927)
- 154) W. R. Benson, A. E. Pohland, J. org. Chem. 30, 1129 (1965)
- 155) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963)
- 156) J. Meisenheimer, E. Mahler, Liebigs Ann. Chem. 508, 190 (1934)
vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, S. 446, Verl. G. Thieme, Stuttgart 1953
- 157) A. Dornow, S. Lüpfer, Liebigs Ann. Chem. 606, 56 (1957); C. A. 52, 267 (1958)
- 158) H. Wamhoff, Chem. Ber. 101, 3377 (1968)
- 159) H. Brederick, R. Gompper, H. G. v. Schuh, G. Theilig, Angew. Chem. 71, 753 (1959)
- 160) Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 156
- 161) Beilsteins Handbuch der organ. Chemie Bd. 7, S. 680; Bd. 7, 1. Erg. S. 366, Verl. Springer, Berlin
- 162) Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 251; vgl. Coll. Vol. I, 205
- 163) K. v. Auwers (Veröffentlichung aus dem Nachlaß von L. Claisen) Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2082 (1938)
- 164) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 562 - 589, Verl. G. Thieme, Stuttgart 1952

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
<u>Theoretischer Teil</u>	2
1. <u>Einleitung</u>	2
1.1. Carbonsäureesterkondensationen	2
1.2. Imidoesterkondensationen	2
1.3. Struktur der Imidoesterkondensationsprodukte	8
1.3.1. Kondensationsprodukte von Methyl- und Methylenketonen	8
1.3.2. Dipolare Natur von Enaminoketonen und anderen strukturell verwandten Enaminoverbindungen	12
1.4. Nomenklatur der Enaminoverbindungen	16
1.5. Darstellungsmöglichkeiten für Enaminover- bindungen	19
2. <u>Enaminoimine</u>	20
2.1. Umsetzung von Acetonitril mit Imidoestern; (I), (II)	23
Spektren von p-Anisidinomethylen-cyanacet- aldehyd-p-methoxyanil (I)	27
2.2. Umsetzung von Chloracetonitril mit Imido- estern	32
2.3. Umsetzung von Crotonsäurenitril und Sorbin- säurenitril mit Imidoestern	32
3. <u>Enaminoketone</u>	33
3.1. Umsetzung von Acetophenon mit Imidoestern; (III) - (VI)	39
Spektren von p-Anisidinomethylen-aceto- phenon (III)	41
3.2. Umsetzung von ω-Chloracetophenon mit Imido- estern	48
3.3. Umsetzung von Benzalaceton mit Imidoestern	48
3.4. Umsetzung von 2-Acetylthiophen mit Imidoestern	49
3.5. Umsetzung von Desoxybenzoin mit Imido- estern; (VII) - (XV)	49

3.5.1. Spektren von p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (IX)	53
3.5.2. IR-Spektren der N-Aryl-aminomethylen-desoxybenzoine (VII) - (XV), fest, in KBr	57
3.5.3. Struktur von N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-desoxybenzoin (XV)	63
3.6. Umsetzung von Cyclooctanon mit Imidoestern; (XVI)	67
3.7. Umsetzung von Campher mit Imidoestern	71
3.8. Umsetzung von Phenylaceton mit Imidoestern; (XVII) - (XIX)	72
3.8.1. Spektren von p-Anisidinomethylen-phenylaceton (XVII)	73
3.8.2. Struktur von N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-phenylaceton (XIX)	77
3.8.3. Einfluß von N-Arylsubstituenten auf Imidoester und deren Kondensationsprodukte	78
3.9. Auswertung der IR-Spektren der Enaminoketone (III), (IX), (XVI) und (XVII)	83
4. <u>α-Enamino-β-dicarbonylverbindungen</u>	87
4.1. α -Enamino- β -diketone	92
4.1.1. Umsetzung von Benzoylaceton mit N-(p-Methoxyphenyl)-formimidoäthylester; (XX)	92
Spektren von p-Anisidinomethylen-benzoylaceton (XX)	93
4.1.2. Umsetzung von Dibenzoylmethan mit Imidoestern; (XXI), (XXII)	99
Spektren von p-Anisidinomethylen-dibenzoylmethan (XXII)	100
4.1.3. Umsetzung von Acetylaceton mit N-(p-Methoxyphenyl)-formimidoäthylester; (XXIII)	102
Spektren von p-Anisidinomethylen-acetylaceton (XXIII)	103
4.2. Zusammenfassung der IR-Spektren der Enamino- β -dicarbonylverbindungen (XX), (XXII), (XXIII), (XXV) und (XXVII)	105

4.3.	Enamino- β -ketoester	108
4.3.1.	Umsetzung von Benzoylessigsäureäthylester mit Imidoestern; (XXIV) - (XXVI) Spektren von p-Anisidinomethylen-benzoylessigester (XXV)	108 109
4.3.2.	Umsetzung von Acetessigsäureäthylester mit N-(p-Methoxyphenyl)-formimidoäthylester; (XXVII) Spektren von p-Anisidinomethylen-acetessigester (XXVII)	111 113
5.	<u>Enaminonitrile und Enaminodinitrile</u>	114
5.1.	Umsetzung von Malonsäuredinitril mit Imidoestern; (XXVIII), (XXIX) Spektren von Anilinomethylen-malondinitril (XXVIII)	117 118
5.2.	Umsetzung von Benzylcyanid mit Imidoestern; (XXX) - (XXXV) Spektren von Anilinomethylen-benzylcyanid (XXX)	120 122
6.	<u>ω-Aminofulvene</u>	123
6.1.	Umsetzung von Cyclopentadien und Inden mit Imidoestern	124
6.2.	Umsetzung von Fluoren mit Imidoestern; (XXXVI) - (XLI) Spektren von Fluorenderivaten	125 127
6.3.	Dipolare Struktur von 9-Aminomethylenfluorenen	130
7.	<u>ω-Amino-chinomethanverbindungen</u>	131
7.1.	Umsetzung von Anthron mit Imidoestern; (XLII) - (XLIX) Spektren von 10-Anilinomethylen-anthron (XLII) u. 10-(p-Anisidinomethylen)-anthron (XLIV)	131 135
8.	<u>Präparative Grenzen der Imidoesterkondensation</u>	138
8.1.	Umsetzung von Nitromethan und p-Nitrotoluol mit Imidoestern	139
8.2.	Umsetzung von Diphenylmethan mit Imidoestern	139

9.	<u>Reaktionsmechanismus der Imidoester-</u> <u>kondensation</u>	140
9.1.	Reaktionsmechanismus der Imidoesterkon- densation mit starken Hilfsbasen	140
9.2.	Reaktionsmechanismus der Imidoesterkon- densation mit schwachen Hilfsbasen	146
9.3.	Reaktionsmechanismus der Imidoesterkon- densation ohne Hilfsbasen	146
9.4.	Nebenreaktionen der Imidoesterkondensation	150
10.	<u>Umsetzungen der beschriebenen N-Aryl-</u> <u>enaminoverbindungen</u>	151
10.1.	Umsetzung von N-Aryl-enaminoverbindungen mit Säuren und Basen	152
10.2.	Quaternierung von Enaminoverbindungen	154
10.3.	Umsetzung von Enaminoverbindungen mit Aminen	154
10.4.	Chelatkomplexe von Enaminoverbindungen IR-Spektren der Kupferkomplexe (L) - (LII), fest, in KBr	155
10.5.	Alkylierung von Enaminoverbindungen	160
10.6.	Acylierung von Enaminoverbindungen	162
10.7.	Cyclisierung von Enaminoverbindungen	164
	<u>Experimenteller Teil</u>	169
11.	<u>Hinweise zur Darstellung und Reinigung</u> <u>von Ausgangsstoffen</u>	169
11.1.	N-Aryl-formimidoäthylester (1) - (13) N-(p-Nitrophenyl)-formimidoäthylester (8)	169
11.2.	Desoxybenzoin	171
11.3.	Benzoylacetone	171
11.4.	Dibenzoylmethan	171
11.5.	Benzoylessigsäureäthylester	172
12.	<u>Darstellung der im theoretischen Teil</u> <u>besprochenen Verbindungen</u>	172
12.1.	Enaminoimine p-Anisidinomethylen-cyanacetaldehyd- p-methoxyanil (I)	172

	Seite
p-Chloranilinomethylen-cyanacetaldehyd-	
p-chloranil (II)	174
12.2. Enaminoketone	174
p-Anisidinomethylen-acetophenon (III)	174
p-Chloranilinomethylen-acetophenon (IV)	176
p-Nitranilinomethylen-acetophenon (V)	177
N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-acetophenon (VI)	178
N-Aryl-aminomethylen-desoxybenzoin	
(VII) - (XV)	178
Anilinomethylen-desoxybenzoin (VII)	180
o-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (VIII)	180
p-Anisidinomethylen-desoxybenzoin (IX)	180
p-Toluidinomethylen-desoxybenzoin (X)	181
p-Chloranilinomethylen-desoxybenzoin (XI)	181
p-Nitranilinomethylen-desoxybenzoin (XII)	181
N-(1-Naphthyl)-aminomethylen-desoxybenzoin	
(XIII)	181
N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-desoxybenzoin	
(XIV)	182
N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-desoxy-	
benzoin (XV)	182
p-Anisidinomethylen-cyclooctanon (XVI)	182
p-Anisidinomethylen-phenylaceton (XVII)	183
N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-phenylaceton	
(XVIII)	184
N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-phenylaceton	
(XIX)	184
12.3. α -Enamino- β -dicarbonylverbindungen	185
12.3.1. α -Enamino- β -diketone	185
p-Anisidinomethylen-benzoylaceton (XX)	185
Anilinomethylen-dibenzoylmethan (XXI)	186
p-Anisidinomethylen-dibenzoylmethan (XXII)	186
p-Anisidinomethylen-acetylaceton (XXIII)	187
12.3.2. α -Enamino- β -ketoester	187
Anilinomethylen-benzoylessigsäureäthyl-	
ester (XXIV)	187
p-Anisidinomethylen-benzoylessigsäure-	
äthylester (XXV)	188

	p-Chloranilinomethylen-benzoylessigsäure- äthylester (XXVI)	188
	p-Anisidinomethylen-acetessigsäureäthyl- ester (XXVII)	189
12.4.	Enaminonitrile und Enaminodinitrile	190
	Anilinomethylen-malondinitril (XXVIII)	190
	p-Anisidinomethylen-malondinitril (XXIX)	190
	N-Aryl-aminomethylen-benzylcyanide (XXX) - (XXXV)	191
	Anilinomethylen-benzylcyanid (XXX)	191
	o-Anisidinomethylen-benzylcyanid (XXXI)	191
	p-Anisidinomethylen-benzylcyanid (XXXII)	192
	p-Nitranilinomethylen-benzylcyanid (XXXIII)	192
	N-(2-Pyridyl)-aminomethylen-benzylcyanid (XXXIV)	192
	N-(2-Pyrimidyl)-aminomethylen-benzyl- cyanid (XXXV)	192
12.5.	ω-Aminofulvene	194
	9-(N-Aryl)-aminomethylen-fluorene (XXXVI) - (XLI)	194
	9-Anilinomethylen-fluoren (XXXVI)	196
	9-(p-Anisidinomethylen)-fluoren (XXXVII)	196
	9-(o-Toluidinomethylen)-fluoren (XXXVIII)	196
	9-(o-Chloranilinomethylen)-fluoren (XXXIX)	196
	9-(p-Chloranilinomethylen)-fluoren (XL)	197
	9-[N-(1-Naphthyl)]-aminomethylen-fluoren (XLI)	197
12.6.	ω-Amino-chinomethanverbindungen	197
	10-(N-Aryl)-aminomethylen-anthrone (XLII) - (XLIX)	197
	10-Anilinomethylen-anthron (XLII)	199
	10-(o-Anisidinomethylen)-anthron (XLIII)	199
	10-(p-Anisidinomethylen)-anthron (XLIV)	199
	10-(o-Toluidinomethylen)-anthron (XLV)	199
	10-(p-Chloranilinomethylen)-anthron (XLVI)	200
	10-(p-Nitranilinomethylen)-anthron (XLVII)	200

	Seite
10- [N-(1-Naphthyl)] -aminomethylen-anthron (XLVIII)	200
10- [N-(2-Pyridyl)] -aminomethylen-anthron (XLIX)	200
12.7. Kupferkomplexe von Enaminoverbindungen	201
Kupferacetatlösung	201
Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-desoxy- benzoin] (L)	201
Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-dibenzoyl- methan] (LI)	202
Kupfer-bis-[p-anisidinomethylen-benzoyl- essigsäureäthylester] (LII)	202
12.8. 9-Methoxy-anthracen-10-aldehyd (LIII)	203
12.9. Acetylierung von Enaminoketonen	204
N-Acetyl-(p-anisidinomethylen)-acetophenon (LIV)	204
N-Acetyl-(p-anisidinomethylen)-desoxy- benzoin (LV)	204
12.10. Anilinomethylen-desoxybenzoin-oxim (LVI)	205
12.11. 2-Amino-4-phenyl-5-benzoyl-pyrimidin (LVII)	206
<u>Literaturverzeichnis</u>	207

L e b e n s l a u f

Hugo Kluge

geboren: 8. November 1936 in Fürth/Bayern

Eltern: Hugo Kluge, Kaufmann

Käthe Kluge, geborene Schenk

Schulen: 1943 - 1947 Volksschule Fürth/Bayern

1947 - 1956 Hum. Gymnasium Fürth/Bayern

Reifeprüfung: 19. 7. 1956

Studium: November 1956 - Februar 1970, Universität

Erlangen-Nürnberg, Fach Chemie

Prüfungen: Diplomvorexamen 24. 1. 1961

Diplomexamen 11. 12. 1963

Diplomzeugnis 31. 7. 1965

praktische Tätigkeit: 1. 5. - 31. 7. 1965 studentische
Hilfskraft am Institut für Organische Chemie I

1. 10. 1965 - 30. 4. 1969 wissenschaftliche
Hilfskraft; seit 1. 5. 1969 Tutor

während der Semesterferien mehrfach in den
Forschungslaboratorien der Siemens-Schuckert
A.-G. tätig

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
